

ポスターセッション (会場：第一食堂)

1日目(3月15日)
PS01～PS93

輝石型 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ の電極特性の改善と結晶構造

○坂爪 一匡¹, 石田 直哉¹, 北村 尚斗¹, 井手本 康¹ (東理大¹)

Improvement of Cathode Performance of Pyroxene Type $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and Crystal Structure Analysis
Kazumasa Sakatsume¹, Naoya Ishida¹, Naoto Kitamura¹, and Yasushi Idemoto(Tokyo Univ. of Science¹)

1. 目的

Li イオン電池の正極材料として実用化されているオリビン型構造の LiFePO_4 は、その結晶構造が強固であることから高温においても熱安定性が高いという利点がある。 LiFePO_4 は天然で知られるオリビンの化学組成 ABSiO_4 において Si を P に置換した材料であり、実容量約 160mAh/g、エネルギー密度約 550Wh/kg といった特徴がある。オリビン型構造は優れた熱安定性を持ち、ケイ酸塩である輝石型構造も同様に熱安定性に優れる¹⁾。近年、輝石型構造の正極材料として $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ が報告されたが、構造が強固なことにより導電性が低く理論容量まで充放電容量が引き出せていない点、また Fe の価数が 3 価であり充電時の Li 脱離による価数の変化を Fe の価数の変化で補償できない点などの問題がある²⁾。そこで本研究では、導電性の向上を目的としたカーボンコーティングと、3 価と 4 価の混合価数を示す遷移金属として Co, Ni, Mn を Fe サイトに置換した試料の充放電測定、放射光 X 線回折を用いた結晶構造解析を行うことで、輝石型構造の電極特性を改善することを目的とした。

2. 実験

試料の合成は水熱合成法を用いた。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 を所定比となるよう精秤し、 H_2O を 25ml 加えた後、オートクレーブで 200℃, 72 時間加熱した。得られた前駆体を 100℃, 24 時間乾燥させ、粉碎して 500℃, 大気中, 6 時間仮焼し、950℃, 大気中, 12 時間本焼した³⁾。また、3 価と 4 価の混合原子価を示す Co, Ni, Mn を Fe に対してそれぞれ 10% 置換した試料を合成した。得られた試料について XRD により相の同定を、SEM により粒子形態の観察を、EDX により元素マッピングを、そして 20℃ と 60℃ において HS セルを用いた充放電試験を行った。充放電試験は電圧範囲 4.8~1.5V (vs. Li/Li^+)、正極は活物質:導電材(アセチレンブラック):結着剤(PTFE)を 5:5:1 の合剤電極を用いて、負極は Li、電解液は 1M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ 、セパレーターはポリプロピレンを用いて行った。また、試料の導電性を改善するために、遊星ボールミルを用いて試料と導電材の混合を行った。これらの試料と充電後、及び放電後の電極について、放射光 X 線回折(BL02B2, SPring-8)測定を行い Rietveld 法(RIETAN-FP)により結晶構造解析を行った。

3. 結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、主要なピークは単斜晶系で帰属され、輝石型構造の試料が得られたことが確認された。合成した $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ の放射光 X 線回折パターンをリートベルト解析した結果、主相は輝石型の C2/c で良好な解析結果($R_{\text{wp}}=6.26\%$, $R_e=1.78\%$)を示した(Fig. 1)。Fe サイトに Co, Ni, Mn をそれぞれ 10% 置換した試料は、XRD よりいずれの試料でも格子体積が減少していることが確認された。Co, Ni, Mn はイオン半径 (6 配位) の違い ($\text{Fe}^{3+}=0.065\text{nm}$, $\text{Co}^{3+}=0.061\text{nm}$, $\text{Ni}^{3+}=0.060\text{nm}$, $\text{Mn}^{4+}=0.053\text{nm}$) から Fe に対してそれぞれ置換されていると考えられる。 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ と Ni 置換体の 60℃ における充放電試験の結果、 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ の初期放電容量が 38mAh/g であったのに対して、Ni 置換体では 78mAh/g であった。また、充放電後の電極を Rietveld 法により結晶構造解析した結果、充電後と放電後のそれぞれにおいて輝石型構造が保たれていることが明らかになり、Fe の BVS は充電後の 2.95 から放電後は 2.69 へと減少していた。これらより放電時に Fe が 3 価から 2 価へと還元されたことで容量が増加したと考えられ、遷移金属の置換による特性の向上が確認された。

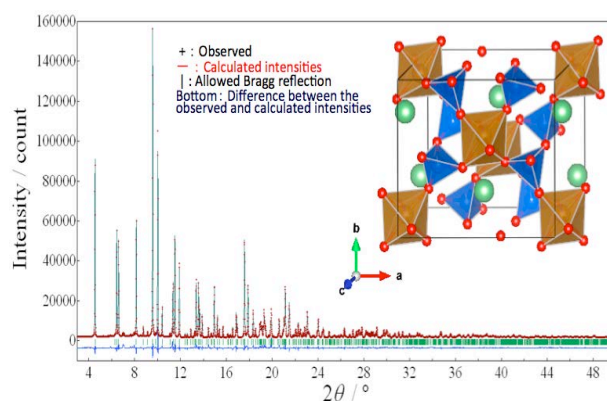


Fig.1 Rietveld refinement patterns of the as-prepared $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$.

- (1) J. Ni, Y. Kawabe, M. Morishita, M. Watada, N. Takeichi and T. Sakai, *J. Power Sources*, **195**, 8322-8326 (2010).
- (2) M. Zhang, G. J. Redhammer, E. K. H. Salje and M. Mookherjee, *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 609-616 (2002).
- (3) S. Zhou, G. King, D. O. Scanlon, M. T. Sougrati and B. C. Melot, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, 1642-1647 (2014).

TiO₂ 分散 Al めっき皮膜の作製とその陽極酸化処理

○高橋歩, 三宅正男, 平藤哲司 (京都大)

Electrodeposition and Anodization of Al-TiO₂ Dispersion Coatings
Ayumu Takahashi, Masao Miyake, Tetsuji Hirato (Kyoto Univ.)

1. 目的

二酸化チタン (TiO₂) は、紫外線の照射によって有機物などを分解する光触媒作用を持つ。また、アルミニウム (Al) は、軽量で耐食性に優れた金属であり、材料表面に Al めっきを施すことによって材料の高機能化・長寿命化を図ることができる。したがって、TiO₂ と Al を組み合わせた皮膜が得られれば、高い耐食性を持ちながら、光触媒作用により汚れを分解できるような新しい材料が実現すると考えられる。

本研究では、Al 電析が可能な有機溶媒浴であるジメチルスルホン (DMSO₂) / AlCl₃ 浴に TiO₂ 粒子を分散させて電析を行うことによって、TiO₂ 分散 Al めっき皮膜を作製した。さらに、皮膜に陽極酸化処理を施し多孔質の酸化皮膜を形成することにより、光触媒能の向上を試みた。

2. 実験

電解浴には、DMSO₂ と AlCl₃ をモル比で 10 : 2 の割合で混合し 110°C で溶解した上で、TiO₂ 粒子 (チタン工業製 ST-111) を分散させたものを用いた。Ar 雰囲気グローブボックス内で、作用極に純 Cu 板、対極に純 Al 板を用い、電流密度 60 mA cm⁻² で定電流電析を行った。その後、得られた皮膜に対して 0.3 mol l⁻¹ シュウ酸水溶液中で陽極酸化処理を行った。光触媒能の評価は、Al / TiO₂ 皮膜をメチレンブルー (MB) 水溶液に浸漬して紫外線を照射し、MB 濃度の経時変化を測定することにより行った。

3. 結果および考察

電析によって、灰色の皮膜が得られた。得られた皮膜の表面および断面 SEM 像を図○に示す。Al 膜内に TiO₂ が分布している様子が確認された。皮膜の TiO₂ 含有率は浴への TiO₂ 添加量の増加とともに増大し、最大で 31.9 vol.% の TiO₂ を含有した。断面の EDX 分析により、膜内に均一に TiO₂ が分布していることが確認された。

陽極酸化処理を施した Al / TiO₂ 皮膜の断面 FE-SEM 像を図○に示す。皮膜の表面近傍に、厚さ約 8 μm の酸化物層が形成されている様子が見られた。この層は、皮膜表面から基板に向かって伸びる直径約 100 nm のチューブ状構造から成る。TiO₂ 分散 Al めっき皮膜においても、陽極酸化処理による多孔質構造の形成が可能であることが示された。

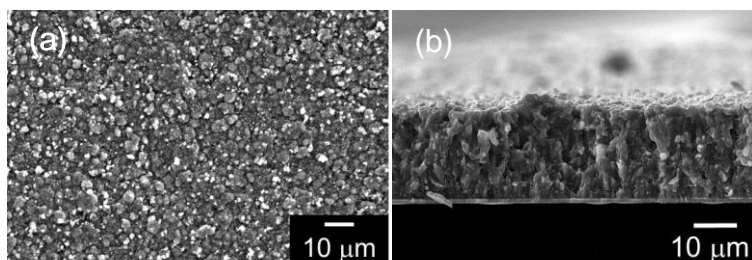


図 1 作製した Al / TiO₂ 皮膜の (a) 表面および (b) 断面 SEM 像

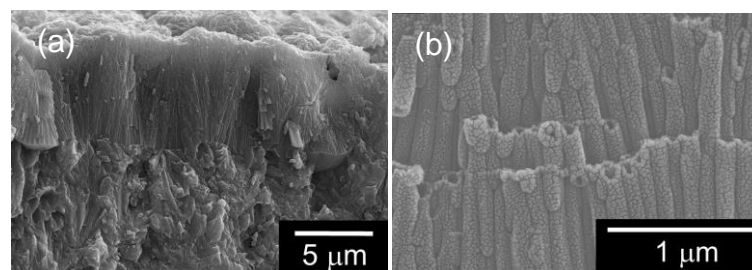


図 2 陽極酸化処理を施した Al / TiO₂ 皮膜の断面 FE-SEM 像
(b) は拡大写真

固体窒素源を用いる GaN 合成と光電気化学特性

○佐野達哉, 萬関一広, 杉浦 隆 (岐阜大)

Synthesis of GaN using a solid nitrogen source and its photoelectrochemical property
Tatsuya Sano, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura (Gifu Univ.)

1. 目的

窒化ガリウム(GaN)は発光ダイオードや太陽電池等の電子デバイスで重要な半導体材料である。バンドギャップは 3.4 eV で光触媒としても興味深い材料である。また、GaN と ZnO の固溶体が可視光にตอบสนองし水の光触媒分解が可能であることでも注目されている。GaN の合成は主に窒素源としてアンモニア(NH₃)ガスが利用されてきた。本研究室では常温で固体である窒化リチウム(Li₃N)を窒素源として各種窒化物の新規合成法を報告してきた^{1,2}。腐食性の NH₃ ガスを使用する方法に比べ、短時間で低温、低環境負荷で合成可能となる。本研究では Ga 源としてこれまで用いてきた市販の酸化ガリウム(Ga₂O₃)に代えて、塩化ガリウム(GaCl₃)から水熱合成によって Ga₂O₃ を合成し、これを用いた GaN の合成について検討した。合成した Ga₂O₃ と GaN の形態や構造、さらに光電気化学特性を評価した。

2. 実験

水、エチレングリコール、2-ブタノールの混合溶液に GaCl₃ を溶解し、NaOH 水溶液を加え pH=9 とし、水熱反応を行った。得られた粉末を電気炉で加熱(500℃、1 時間)して Ga₂O₃ を得た。さらに Ga₂O₃ と Li₃N をモル比 Ga : N = 1 : 2 で混合し、電気炉に入れて、真空中、200℃で乾燥させた後、窒素雰囲気中で 600℃、2 時間加熱し窒化した。得られた粉末は 5 M 硝酸および超純水で洗浄し、X 線回折測定、SEM、TEM 観察、拡散反射スペクトル測定により評価した。またペースト電極を作製して光電気化学特性評価を行った。

3. 結果および考察

水熱合成で得られた Ga₂O₃ 粉末およびこれを Ga 源として窒化した粉末は X 線回折測定からそれぞれ α-Ga₂O₃ および GaN が得られることがわかった。合成した Ga₂O₃ の粒子は Fig. 1(a)に示すように針状の粒子とロッド状の粒子の混合物であった。また、この Ga₂O₃ を用いて合成した GaN 粉末は、(b)に示すように長さ約 0.7~1 μm、幅約 0.3 μm のロッド状であった。このことから原料の Ga₂O₃ のロッド形状を保ちつつ、GaN の合成に成功したと考えられる。合成した GaN 粉末を用いてペースト電極を作製し光電気化学測定を行った。Fig. 2 に示すように、紫外光照射に対して約 -0.6 V vs SCE から立ち上がるアノード光電流が観測されたことから、n 型半導体の挙動を示すことがわかった。

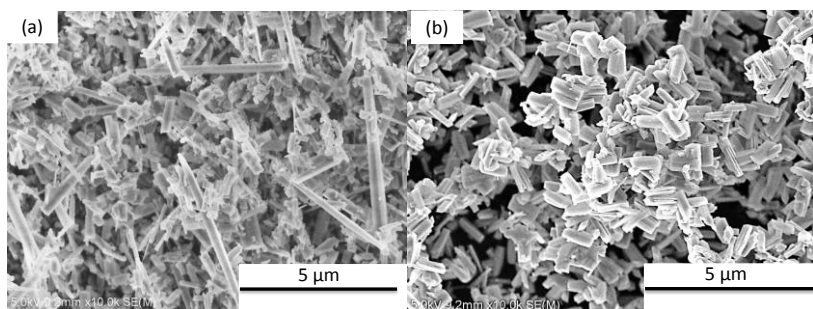


Fig. 1 SEM images of Ga₂O₃(a) and GaN(b)

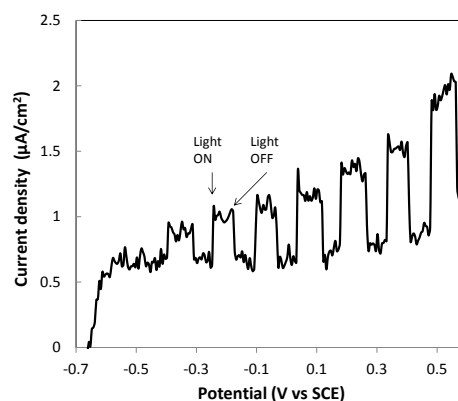


Fig. 2 Current-voltage curves for GaN particulate film electrodes under intermittent UV irradiation.
Light source: mercury lamp
Electrolyte : 0.1 M Na₂SO₄

- (1) T. Zhang, A. Mabuchi, T. Sugiura, and H. Minoura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33**(4), 1277(2008).
- (2) T. Zhang, A. Kouyama, M. Miura and T. Sugiura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **36**(3), 513(2011).

固体型色素増感太陽電池における導電性高分子の光電気化学重合と非真空対極製膜の効果

○平野智也, 萬関一広, 杉浦隆 (岐阜大)

Solid-state dye-sensitized solar cells employing photoelectropolymerized conductive polymers and effects of non-vacuum depositions of counter electrodes

Tomoya Hirano, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura (Gifu Univ.)

1. 目的

メソスコピック太陽電池の新材料開拓が進む一方で、材料界面のキャリア輸送制御に関する高性能化技術を相互に開発することが重要である。本研究では、非真空プロセスで作製可能な固体型色素増感太陽電池 (ss-DSSC) の要素技術の確立を目的として光アノード/ホール輸送層/対極の逐次形成プロセスに注目した。酸化チタン光アノードのメゾ空間内に、*In-situ* 光電気化学重合法を利用してポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) をホール輸送層として導入する ss-DSSC[1]に着目した。PEDOT の電解重合条件、添加剤濃度、色素種等を系統的に変え、銀ペーストによる非真空対極製膜[2]の積層効果について調べた。

2. 実験

酸化チタンペースト (日揮触媒化成製) を FTO 基板上に焼結製膜し、種々の色素を吸着させ多孔質光電極を作製した。[2]の手法を基に、Bisethylenedioxythiophene 溶液に電極を浸漬し、三電極系で光照射下 ($\lambda > 520 \text{ nm}$)、定電流電解を行い PEDOT の重合反応を制御した。反応後、Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI) および *tert*-butylpyridine (TBP)を導入し、銀ペースト (藤倉化成製) を塗布した。I-V 測定 (1 Sun 擬似太陽光下)、IPCE 測定等で電池機能を評価した。

3. 結果および考察

Z907 色素を用いて作製した ss-DSSC の I-V カーブと各パラメータを Fig. 1 および Table 1 に示す (例として、LiTFSI 濃度の最適化について示す)。本研究と同様の PEDOT 重合法を利用し、Au 蒸着で対極を形成した ss-DSSC[1] (色素: Z907) の性能と比較した結果、非真空プロセスである銀ペーストの塗膜でも、光電変換効率は低下しないことがわかった。

また、Table 1 のように、添加剤として導入した LiTFSI の効果は特に V_{oc} および FF の増大に顕著に現れた。LiTFSI の最適濃度は 0.1M であり、3.55% の光電変換効率を得た (V_{oc} は約 130 mV 増大)。Au 蒸着系では TFSI アニオンの添加で、酸化チタン伝導帯から PEDOT への電子再結合反応が効果的に抑制でき V_{oc} 増大につながることを示した[1]。一方、本研究のセルでは Au 蒸着系の 750 mV よりも大幅に向上することが判明し、現在、電気化学インピーダンス測定を導入して高性能化因子の明確化を進めている。当日、インドリン色素の評価結果についても合わせて報告する。

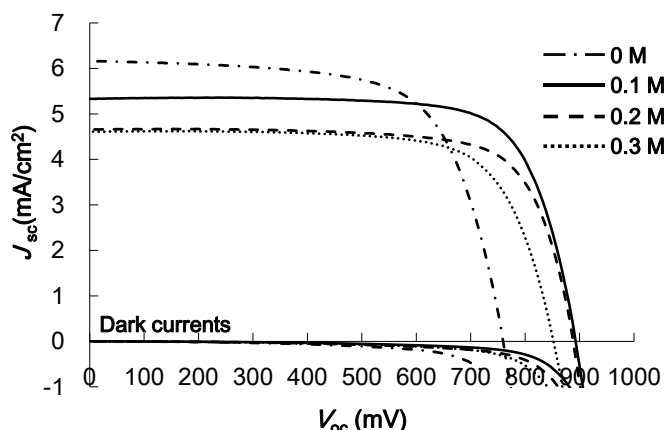


Fig. 1 非真空対極製膜により作製した ss-DSSC の I-V カーブ (LiTFSI の濃度依存性) 色素: Z907、酸化チタン膜厚: 4 μm

Table 1 I-V測定による評価結果* (色素: Z907)

対極	LiTFSI(M)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
Ag paint	0	6.16	755	0.675	3.14
Ag paint	0.1	5.33	887	0.751	3.55
Ag paint	0.2	4.65	883	0.748	3.07
Ag paint	0.3	4.61	845	0.727	2.83
Au**	0.2	5.3 \pm 0.6	750 \pm 50	0.73 \pm 0.02	2.85 \pm 0.2

*[TBP] = 0.2 M, **Ref. [1]

[1] S. Yanagida, Y. Yu and K. Manseki, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1827.

[2] K. Manseki et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3120.

二酸化炭素雰囲気下における銅ナノ微粒子融着電極の電気化学的挙動

○川田慶, 金井塚勝彦, 栗原正人 (山形大院理工)

Electrochemical behavior of copper-nanoparticle fused electrodes under carbon dioxide atmosphere
Kei Kawata, Katsuhiko Kanaizuka, and Masato Kurihara (Yamagata Univ.)

1. 目的

近年、世界的な化石燃料使用量の増加に伴い、大気中の CO_2 濃度の上昇と資源の枯渇が懸念されている。そのため、今後は CO_2 を再資源化するための技術が必要となり、本研究では、金属電極触媒による CO_2 の電気化学還元注目した。現在までに、金属電極触媒に銅を用いた際に、メタンやエチレンといった有用な低炭素資源の生成が報告されているため、この手法による CO_2 の再資源化が期待される。しかしながら、現時点では、過電圧が大きいことによる電気化学分解過程でのエネルギーコストの増大や、 CO_2 の還元生成物の低選択性など、多くの技術的達成課題を抱えており、それらの解決が急務となっている。これらの課題に対して、Kanan らは表面に酸化銅の電解還元により作製したナノ構造を有する電極が、一酸化炭素とギ酸の生成にかかる過電圧を低下させることを発見し、電極の表面形状の CO_2 還元生成物への関与について報告したが、その詳細は明らかとなっていない。¹⁾本研究では、新たに銅ナノ微粒子塗布電極を作製し、それを触媒として用いることによって、過電圧の低下と CO_2 還元生成物の選択性の向上を目指した。

2. 実験

新規に合成した銅ナノ微粒子分散液を銅板上にバーコート法によって塗布し、種々の条件下で焼結することで銅ナノ微粒子融着電極を作製した。これらの銅ナノ微粒子塗布電極と、比較試料である市販の銅板(Nilaco Co.99.96%)を用いて、0.5 M に調整した KHCO_3 水溶液を電解液として二酸化炭素雰囲気下で電気化学測定を行った。電気化学測定中に生成された気相成分はガスクロマトグラフィーを用いて同定を行った。また、測定に使用した各種の電極に対して、XRD や SEM による表面構造解析を行った。

3. 結果および考察

銅ナノ微粒子塗布電極と銅板に対して同様の条件下で電気化学測定を行ったところ、銅板で触媒電流が増大し始める電位が-1.57 V であるのに対し、銅ナノ微粒子塗布電極では-1.07 V から触媒電流が増大し始めており、触媒電流に対する過電圧の大幅な低下が確認できる(Fig. 1)。²⁾これら二つの基板に対して表面構造解析を行った。XRD 測定結果からは、結晶配向性のピーク強度は異なっていたが、どちらも同様の多結晶の銅であることが分かった。しかし、SEM により基板の表面形状を観察すると、銅板は平滑構造であるのに対し、銅ナノ微粒子塗布電極表面は 100~250 nm の粒径の銅ナノ微粒子が融着し、凹凸構造を形成していることが分かった。²⁾今回確認した過電圧の低下には、この表面のナノ構造が寄与しているのではないかと考えられる。次に、生成物の同定を行ったところ、銅板からはメタンやエチレンなどの生成を確認したが、銅ナノ微粒子塗布電極は大部分が水素発生で、炭化水素の生成は極めて僅かであった。²⁾これは、過電圧が低下したことで、異なる還元メカニズムが進行し、銅ナノ微粒子塗布電極では水の還元が優位に進行したためではないかと考えられる。

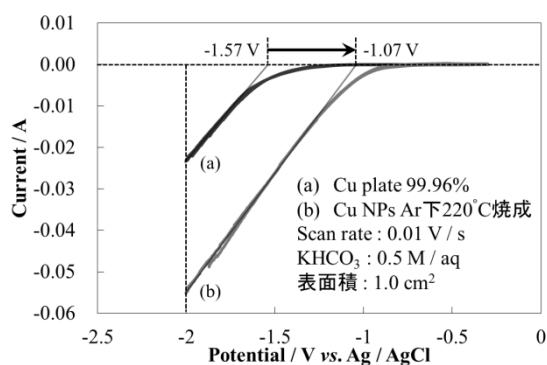


Fig. 1 各基板の CV 測定結果.

Ref.1. Christina W. Li and Matthew W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7231-7234

Ref.2. 特願 2014-2257

種々の炭素源に由来する規則性メソポーラスカーボン CMK-1 と EDLC 容量の関係

○黒田直人, 三木俊宏, 中尾太一, 稲垣怜史, 窪田好浩 (横浜国大)

Investigation of electric double-layer capacitance of ordered mesoporous carbon

CMK-1 prepared from various carbon sources

Naoto Kuroda, Miki Toshihiro, Taichi Nakao, Satoshi Inagaki, Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

1. 目的

規則性メソポーラスシリカのレプリカとして調製される規則性メソポーラスカーボンは高比表面積を有し、さらにシリカの壁厚を反映した均一で貫通したメソ孔が存在するため、活性炭に比べてイオン・分子の拡散に有利な構造である。我々は、この炭素材料を活性炭に代わる新たな電極材料として電気二重層キャパシタ (EDLC) へ適用すべく検討を進めてきている^{1,2}。また、易黒鉛化炭素源であるアセナフテン由来のカーボンレプリカでは、グラフェンドメインがメソ孔に対して垂直に配向していることが報告されている³。そこで本研究では、易黒鉛化炭素源 (アセナフテン) ないし難黒鉛化炭素源 (フルフリルアルコール、スクロース) を用い、炭素質の異なる規則性メソポーラスカーボン CMK-1 を調製してその EDLC 容量を比較・検討した。

2. 実験

既知の方法⁴で合成したメソポーラスシリカ MCM-48 および Al/MCM-48 のメソ孔内にアセナフテン (AN)、フルフリルアルコール (FA)、またはスクロース (SU) を導入した後、電気炉を用いて減圧下 900°C で炭化した。次に、鋳型であるメソポーラスシリカをフッ酸によるエッチングで除去することにより、対応するメソポーラスカーボン CMK-1 を得た。各試料の構造評価のために粉末 XRD 測定、窒素吸脱着測定を行った。

次に、調製した各 CMK-1 にアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride (PVDF) を加えて混練し、アルミ箔上に塗布した後、円形に成型した。対極に活性炭電極、参照電極に Ag 金属を用い、 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ の propylene carbonate (PC) 溶液 (1 mol kg^{-1}) を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲 $-1.0 \sim +1.0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ で定電流充放電試験を行い、EDLC 容量を算出した。

3. 結果および考察

シリカ鋳型である MCM-48 および Al/MCM-48 に導入する炭素源を変えることで、炭素質の異なるカーボンレプリカ CMK-1 が得られた (Table 1)。炭素源にアセナフテンを用いた場合、スクロースまたはフルフリルアルコールに比べてグラファイト構造の (002) 面に由来する XRD ピーク (G002) が $2\theta = 25^\circ \sim 28^\circ$ 付近に顕著に現れた。MCM-48 および Al/MCM-48 を鋳型として調製した CMK-1_{AN} および CMK-1_{ALAN} の c 軸方向の結晶子径 L_c を見積もるとそれぞれ 1.4、1.5 nm であった。これはグラフェンシートの積み重ね方向 (c 軸方向) にグラファイト構造が発達したためと考えられる。

次にこれらの CMK-1 を電極とし、電流密度 $1 \sim 10 \text{ A g}^{-1}$ の範囲で定電流充放電試験を行ったところ、他の炭素源の場合と比較してアセナフテン由来の CMK-1 では高い面積比容量が見られ、中でも CMK-1_{ALAN} は最大で $11.1 \mu\text{F cm}^{-2}$ であった (Fig. 1a, b)。これまでにグラファイトの edge plane ($50 \sim 70 \mu\text{F cm}^{-2}$) が basal plane ($3 \mu\text{F cm}^{-2}$) よりも大きな EDLC 容量を示すことが報告されている⁵。このことから、CMK-1_{ALAN} ではメソ孔壁にグラフェンドメインの edge plane が露出したことで電解質イオンの吸着量が増加したために EDLC 容量が向上したものと推測した。

Table 1 Textural properties of porous silica and carbons used in this work

Sample	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{micro} / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_{meso} / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MCM-48	1194	0.00	1.29
Al/MCM-48	1254	0.00	1.27
CMK-1 _{SU}	2261	0.21	1.25
CMK-1 _{FA}	1799	0.25	0.78
CMK-1 _{AN}	605	0.07	0.39
CMK-1 _{ALAN}	722	0.07	0.73

参考文献

- (1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009).
- (2) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136 (2013).
- (3) T.W. Kim *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4375 (2003).
- (4) R. Ryoo *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 7435 (1999).
- (5) J. P. Randin, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 711 (1971).

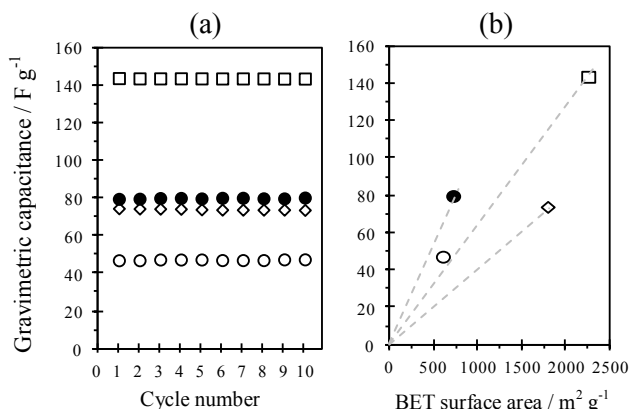


Fig. 1 Gravimetric capacitance of CMK-1 at 2 A g^{-1} of the current density as a function of the cycle number (a) and their BET surface area (b). □, CMK-1_{SU}; ◇, CMK-1_{FA}; ○, CMK-1_{AN}; ●, CMK-1_{ALAN}.

低温焼成易黒鉛化炭素単繊維負極におけるナトリウムの吸蔵・放出（移動）速度

○久保田成海¹, 木佐賢人¹, 鈴木純二¹ (松江高専¹)

The Mass Transfer Rate of Sodium in a Single Low Temperature Fired Mesophase Carbon Fiber
Narumi Kubota¹, Kento Kisa¹, and Junji Suzuki¹ (NIT Matsue College¹)

1. 目的

近年、電気自動車の普及に伴い、安価で高性能な二次電池が求められている。そこで Na を用いた Na-ion 二次電池 (SIB) の研究が行われている。SIB 負極材には黒鉛を用いることができず、難黒鉛化炭素 (Hard Carbon: HC) が有力視されている。HC に似た構造を持つ低温焼成易黒鉛化炭素 (Low Temperature Fired Soft Carbon: LFSC) は焼成温度によって高い格納性を持つ可能性がある。そのため、SIB の高容量負極材として期待される。LFSC 単繊維中の Li 移動速度の詳細な検討は既に報告されている¹が、Na については行われていない。そこで、PSCA により LFSC 中の Na 移動速度を見かけの拡散係数 D_{app} として見積もり LFSC の SIB 負極としての可能性を評価し、Na と Li の移動速度の違いを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

試料は、焼成温度の異なるメソフェーズピッチ系 LFSC (平均繊維直径: 10 μm , Petoca Materials Ltd.製) を用いた。前処理として約 0.5 気圧で 300 $^{\circ}\text{C}$ - 1 hr. の加熱を行った。Cottrell の拡散方程式で D_{app} を見積もるためには、電極が幾何的にシンプルである必要がある。このため、フェルト試料から炭素繊維を一本取り出し、Ni 線にカーボンペーストで固定し試験極とした。測定には二電極式セルを用い、試験極を電解液に約 5 mm 垂直に浸漬した。対極・参照極として Na の測定では金属 Na を用い、電解液には 1 M の NaClO_4 を含む PC を用いた。Li の測定では金属 Li 箔を用い、電解液には 1 M の LiClO_4 を含む PC を用いた。電気化学的測定は電位走査法 (CV) および PSCA を行った。PSCA は、先ず十分な時間 5 mV で電位を保持し、5 ~ 700 mV の範囲で 100 mV 毎に高電位方向へステップを行った。得られた電流時間曲線を Cottrell Plot に変換し D_{app} を求めた。

3. 結果および考察

結果の一例として 800 $^{\circ}\text{C}$ 焼成 LFSC について述べる。PSCA によって得られた電流時間曲線の一部をそれぞれ Fig. 1 (a) および Fig. 1 (b) に示す。Na では得られる電流値が Li に比べ、約一桁小さく、Na の放出速度が Li より遅いことが示唆される。この電流時間曲線から Cottrell Plot を作成し、Cottrell の有限平板拡散方程式により Na および Li の D_{app} を算出した (Fig. 2)。Na は Li に比べ LFSC 中の移動速度が遅いことが拡散係数からも明らかになった。その値は Na では $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, Li では $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ となった。また Na と Li の 5 ~ 300 mV での電位依存性が異なることがわかる。これは Na が配向相に吸蔵されにくいことを意味している。異なる焼成温度について検討するとその傾向が明らかになった。また LFSC にいくつかの表面処理を施すと、Na の D_{app} が増大することも見出した。

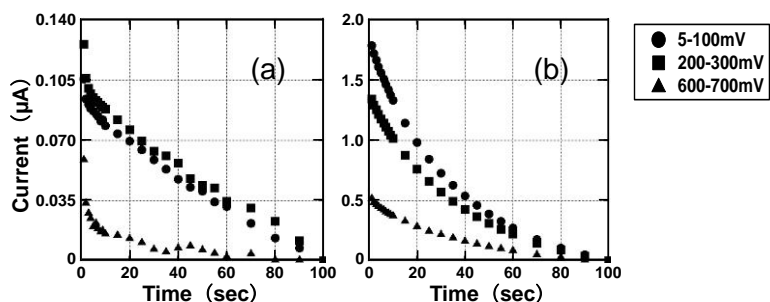


Fig. 1 J-t curves of a mesophase carbon fiber (Melblon 800).
 (a) in NaClO_4/PC , (b) in LiClO_4/PC .

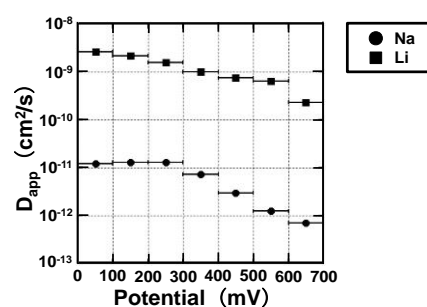


Fig. 2 Apparent diffusion coefficient (D_{app}) in a mesophase carbon fiber (Melblon 800).

- (1) O. Omae, J. Suzuki, T. Katsuta, K. Yamaguchi, F. Kikuchi, K. Sekine, T. Kawamura, T. Takamura, *Solid State Ionics*, **152-153**, 105-110, (2002).

窒素・ホウ素ドーブカーボンブラックの酸素還元活性とその発現要因

○根岸純平, 成塚久美, 真家卓也, 神成尚克, 尾崎純一 (群馬大学)

An explanation of the enhanced activity of a carbon black for oxygen reduction reaction by doping of born and nitrogen
 Junpei Negishi, Kumi Narizuka, Takuya Maie, Naokatsu Kannari and Jun-ichi Ozaki (Gunma Univ.)

1. 目的

水素エネルギー社会実現には、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のコスト低減が必要である。そのためには非白金カソード触媒の開発が喫緊の課題となっている。当研究室では、PEFC カソード用カーボンアロイ触媒の開発を進めている。その一つとして窒素・ホウ素 (BN) ドーブカーボンアロイ触媒がある。これまで我々は、BN ドーブによりカーボンの酸素還元 (ORR) 活性が向上することを報告している¹⁾。しかしながら、BN ドーブによる活性発現の要因は未解明である。本研究では、BN ドーブがもたらす ORR 活性発現の要因を、ORR 活性の電解液 pH 依存性および触媒表面の酸塩基特性の視点から探ることを目的とした。

2. 実験

カーボンブラック、Vulcan XC-72R をカーボンアロイ触媒の基材として用いた。これを un-XC とする。un-XC に対し N ドーブと B ドーブを順次行うことにより、BN ドーブカーボンブラック (BN-XC) を調製した。N ドーブは un-XC をアンモニアと酸素の混合ガス (30 % NH_3 /6 % O_2 / N_2 balance) 流通下で、600°C、2 h 加熱する、アンモオキシデーション (AO) 処理により行った。得られた N ドーブ XC への B ドーブは、重量比 20 % で H_3BO_3 を水溶液から含浸担持し、これを 1000°C で 1 h 熱処理することで行った。調製した BN-XC と対照試料としての un-XC の酸素還元活性を、酸素で飽和した 3 種類の pH の異なる電解液 (0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液、pH7.5 リン酸バッファー溶液、0.1 mol/L KOH 水溶液) を用い、回転ディスク電極法により評価した。また、調製した触媒の表面塩基性を、1 mmol/L の KCl 水溶液を分散媒とするスラリーに対する、酸塩基滴定により評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 0.5 mol/L H_2SO_4 および、0.1 mol/L KOH 水溶液中で測定した un-XC と BN-XC の ORR ボルタモグラムを示す。un-XC、BN-XC とともに、 H_2SO_4 水溶液中よりも、KOH 水溶液中で高い ORR 活性を示す。また un-XC と BN-XC の ORR 開始電位の差は、 H_2SO_4 水溶液中で得られた値の方が大きい。すなわち、BN ドーブの効果は酸性条件下で顕著になることが示された。この現象の説明として BN ドーブが un-XC 表面に塩基性点を導入し、ORR の起こる表面近傍の pH を上昇させ、その結果として反応速度が増加すると考えた。これは、カーボン触媒の ORR 活性が、塩基性条件下で大幅に上昇することに基づく。

BN-XC を水に分散させた溶液の pH と塩基量を滴定により求めた。その結果、BN-XC 浸漬時の pH は un-XC より高い 7.5 であり、表面が塩基性であることが示された。次に、un-XC の ORR 活性を pH7.5 のリン酸バッファー溶液中で評価した。その結果、ORR 開始電位は Fig. 2 に示すように、BN-XC が酸性水溶液中で示す値に一致した。つまり、BN-XC で見られた ORR 活性の増加は、その表面近傍の局所的 pH が上昇し、疑似的に塩基性雰囲気形成され、その結果として ORR 活性が増加したものと結論した。

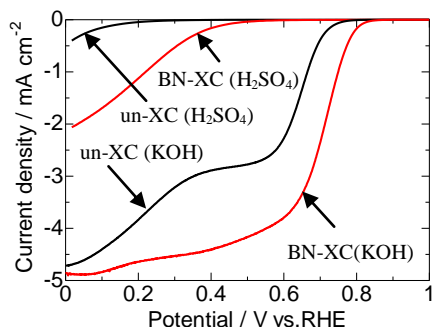


Fig. 1 H_2SO_4 および KOH 水溶液中の un-XC と BN-XC の ORR ボルタモグラム

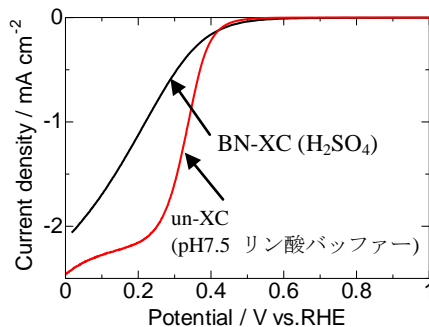


Fig. 2 H_2SO_4 水溶液の BN-XC と pH7.5 リン酸バッファー中の un-XC の ORR ボルタモグラム

(1) J. Ozaki et al., *Carbon* **45** (2007) 1847-1853.

鉄と銅を用いて調製したカーボンアロイカソード触媒の酸素還元活性

○浜野幹也, 真家卓也, 神成尚克, 尾崎純一 (群馬大学)

Oxygen reduction activity of carbon alloy cathode catalyst prepared with iron and copper
Mikiya Hamano, Takuya Maie, Naokatu Kannari and Jun-ichi Ozaki (Gunma Univ.)

1. 目的

当研究室では、固体高分子形燃料電池の非白金系カソード触媒としてカーボンアロイ触媒を開発している。ポリマーを金属種存在下で炭素化することにより多様なカーボンアロイ触媒が得られる。Fe や Co を添加した場合には、酸素還元反応(ORR)活性を有するナノシェル含有カーボン(NSCC)が生成する。また、Cu を用いた場合には、高い窒素導入量をもつカーボンアロイ触媒が得られる。カーボンアロイ触媒が ORR 活性を示すためにはナノシェル構造と窒素導入が重要であることが知られている^{1,2}。そこで、本研究では、Fe フタロシアニンを含む NSCC 原料に Cu フタロシアニンを添加することで、高い窒素含有量をもつ高活性 NSCC カソード触媒を得る可能性を検討した。

2. 実験

炭素前駆体をアセトン中でノボラック型フェノール樹脂、Fe フタロシアニン、Cu フタロシアニンを混合、乾燥し調製した。ここで、金属(Fe+Cu)量はフェノール樹脂に対して 5%とし、Fe/Cu 比を 0、0.5、1 の 3 水準とした。得られた前駆体を窒素流通下 800℃で炭素化し、試料表面に残存する金属を除去するために酸処理を行った。得られた試料をそれぞれ Cu-CA、FeCu-CA、Fe-CA と表記する。

得られた炭素化試料の ORR 活性を、酸素で飽和した 0.5 mol/L H₂SO₄ 水溶液を電解液とする室温でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価した。炭素化試料の炭素構造を透過型電子顕微鏡(TEM)により、また、表面の元素組成を X 線光電子分光(XPS)法によりそれぞれ評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各試料の酸素還元ボルタモグラムを示す。0.8 V vs. RHE における電流密度($i_{0.8}$)で ORR 活性を評価した(Table 1)。Fe と Cu を添加し調製した FeCu-CA は、Cu または Fe 単味金属を用いて調製した Fe-CA および Cu-CA よりも高い ORR 活性を示した。つまり、Cu の添加に対し相乗的な活性増加が得られた。

Cu の添加により積層構造の発達が抑制され、かつ表面の窒素量を増加させることが確認された。これらの因子が ORR 活性向上をもたらしたと考えた。

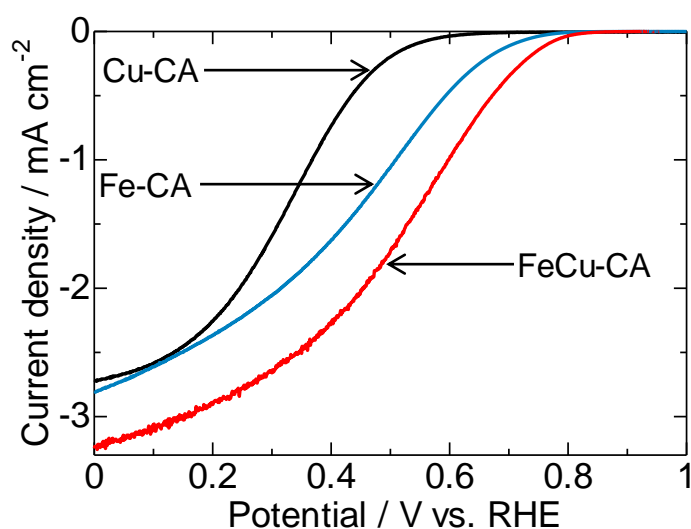


Table 1 Current density at 0.8 V vs. RHE of the prepared samples.

Samples	$i_{0.8}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$
Cu-CA	3.64
FeCu-CA	30.9
Fe-CA	7.36

Fig.1 Oxygen reduction voltammograms of the prepared samples.

- (1) J. Ozaki et al., *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864–1871.
- (2) J. Ozaki et al., *Carbon* **45** (2007) 1847–1853.

タングステン系カーボンアロイ触媒の調製と水素発生反応活性

○山田啓太, 近藤 匡, 真家卓也, 神成尚克, 尾崎純一 (群馬大学)

Preparation of tungsten-carbon alloy catalysts for hydrogen evolution reaction
Keita Yamada, Masashi Kondo, Takuya Maie, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki (Gunma University)

1. 目的

水素は地球温暖化や大気汚染の抑止、そしてエネルギーセキュリティの観点から、その実用化が望まれているエネルギーキャリアである。しかし、水素は天然には単体として存在せず、化合物より抽出する必要がある。その抽出法のひとつとして水電解法がある。固体高分子型水電解法ではカソード触媒に希少かつ高価な白金系材料が使用されている。炭化タングstenは白金と同様の触媒能を持つ¹導電性の物質である。しかし、炭化タングsten(WC)には水素発生反応(HER)活性はない。炭化タングstenの分散性を向上し、かつ表面状態を制御することでHER活性を有する材料が得られると考えた。本研究では常温で水に易溶のタングsten化合物であるリンタングsten酸を選び、それを導電性カーボンブラックに担持し、熱処理することで分散性の向上と表面状態の制御を行い、白金系材料に替えHER触媒を得る方法の開発を目的とした。

2. 実験

金属源としてリンタングsten酸 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O (n \approx 30)$ (PW)を蒸留水に溶解し、カーボンブラック (Vulcan XC-72R, XC)を W:XC 比が 5:1, 3:1, 1:1 の3水準で混合することでリンタングsten酸を担持した触媒前駆体を得た。この前駆体を窒素流通下 1000℃で1h熱処理し触媒 PWXC5, PWXC3, PWXC1を得た。対照試料として酸化タングstenと XC をアンモニア水を用いて W:XC が 1:1 で混合し、同様に熱処理した WO_3XC1 も調製した。これらの試料に対しHER活性を、0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中、走査範囲を 0.2V ~ -0.5V vs. RHE とし、走査速度 1 mV/s で回転ディスク電極を用いたリニアスイープボルタンメトリーにより評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に水素発生ボルタモグラムを示す。ここで、HER 活性の指標として電流密度 1 mA cm⁻²を与える電位 E_{H_2} を求め Table 1 に示した。PWXC1 の HER 活性は同じ W:XC 比を持つ WO_3XC1 よりも 0 V に近い E_{H_2} を与え、高い HER 活性を示した。PW は、 WO_3 に比べ溶解性が高く、かつ WO_3 よりも高い HER 活性を示すことより、有望な触媒前駆体である。PWXC 系の HER 活性は XC との比に依存し、PWXC3 > PWXC1 > PWXC5 の序列を示す。つまり PW と XC の混合比には最適値が存在し、その活性は平衡電位に近い -0.10 V であった。以上よりリンタングsten酸から調製されたタングsten系カーボンアロイ触媒は白金代替 HER 触媒として有望である。当日は炭化タングstenの分散性と表面組成の観点からも議論する。

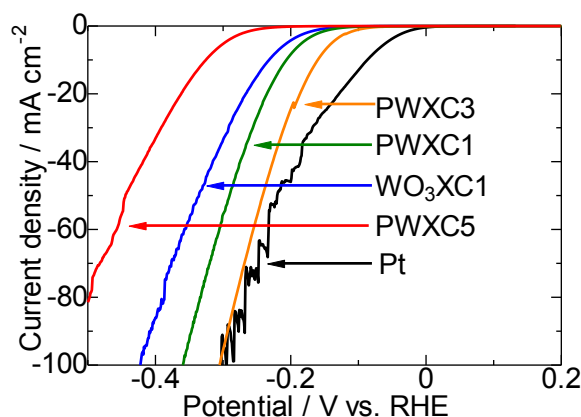


Fig. 1 水素発生ボルタモグラム

Table 1 HER 活性 E_{H_2}

Sample	E_{H_2} [V]
PWXC5	-0.25
PWXC3	-0.10
PWXC1	-0.14
WO_3XC1	-0.16
Pt	-0.02

(1) R. B. Levy and M. Boudart, *Science*, **181**, 547-549 (1973).

高濃度 LiFSA 電解液中におけるアルミニウム腐食抑制機構

○江 清樺, 王 建輝, 山田 裕貴, 山田 淳夫 (東大院工)

Inhibition of Al Corrosion by Highly Concentrated LiFSA Electrolyte
Chinghua Chiang, Jianhui Wang, Yuki Yamada, and Atsuo Yamada (The University of Tokyo)

1. 目的

Acetonitrile (AN) solution is a promising electrolyte for lithium-ion batteries due to its high oxidative stability and high ion-transport property, but its crucial problem is poor reductive stability. Our group has overcome this problem by using a super-concentrated electrolyte of amide salt (i.e., lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)) to achieve reversible lithium ion intercalation into graphite negative electrode in AN solvent¹. Furthermore, we have found the reaction kinetics in the concentrated LiFSA/AN electrolyte is much faster than in a commercial ethylene carbonate-based electrolyte¹. On the other hand, it is well known that an amide-salt electrolyte tends to corrode aluminum current collector of positive electrode over ca. 4 V vs Li⁺/Li, which results in rapid capacity decay of the lithium-ion battery. Herein we have found that highly concentrated LiFSA/AN electrolyte effectively suppresses the aluminum corrosion, and discuss its mechanism on the basis of unique solution structure at high concentrations.

2. 実験

LiFSA/AN electrolytes were prepared by dissolving LiFSA salt to AN solvent in an argon-filled glove box. Solution structure of the electrolytes was studied by Raman spectroscopy with an exciting laser of 532 nm. A three-electrode cell consisting of aluminum foil working electrode and lithium metal reference and counter electrodes was used for electrochemical measurements. The stability of the aluminum electrode in LiFSA/AN electrolytes at various concentrations was studied by chronoamperometry at 4.5 V vs Li⁺/Li.

3. 結果および考察

Figure 1 shows chronoamperograms of an aluminum electrode at 4.5 V in LiFSA/AN electrolytes. The anodic current decreased with increasing concentration. The observed anodic current arose primarily from oxidative corrosion of the aluminum electrode (i.e., dissolution of aluminum ion into the electrolyte), on the basis of SEM observation of the electrode surface. Hence, this result indicates that the corrosion of aluminum electrode is effectively suppressed at as high concentration as 5.0 mol dm⁻³.

To elucidate the origin of the effective suppression of aluminum corrosion, we studied the solution structure of LiFSA/AN electrolytes by Raman spectroscopy (Fig. 2). Upon increasing the concentration, the intensity of free AN peak at 2254 cm⁻¹ decreases, and solvating AN peak at 2278 cm⁻¹ increases. Furthermore, free AN peak disappears when the concentration is as high as 5.0 mol dm⁻³. The concentration of free AN disappearance corresponds to that for the suppression of aluminum corrosion. This result suggests that the main reason for aluminum corrosion is the existence of free AN solvents in the electrolyte, which can dissolve aluminum ion by solvation. The highly concentrated LiFSA/AN electrolyte, which has no free AN solvent, can effectively suppress aluminum corrosion, and allows for highly reversible positive electrode reaction on aluminum current collector.

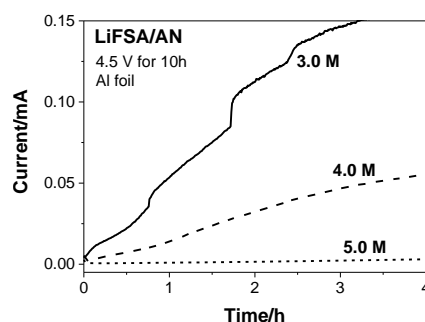


Fig. 1 Chronoamperograms of an aluminum electrode at 4.5 V vs Li⁺/Li in LiFSA/AN electrolytes at various concentrations.

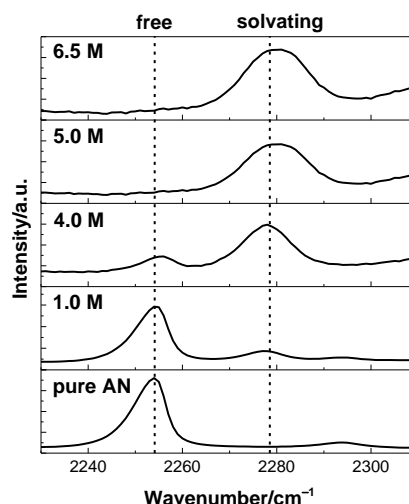


Fig. 2 Raman spectra of LiFSA/AN solutions in a range of 2230-2310 cm⁻¹ (C≡N stretching mode of AN molecules).

参考文献

(1) Y. Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014).

ピラー化炭素薄膜中のピラー密度制御とガスセンサ特性

○荒木優伸¹、松尾吉晃² (兵庫県立大・工¹、兵庫県立大院・工²)

Preparation and properties of pillar carbons with controlled pillar density for gas sensor
Yasunobu Araki, and Yoshiaki Matsuo (Univ. Hyogo)

1. 緒言

現在実用化されているガスセンサには酸化物半導体を用いたものが多いが、これらは高感度であるもののガス選択性には乏しい。一方、我々は最近、隣接炭素層をシリセスキオキサン類で架橋した構造を持つピラー化炭素薄膜を作製しこれが p 型半導体性を示すこと、さらにサイズ選択的にガス分子を検出できることを報告した^{1,2)}。また、ピラー表面の疎・親水性の制御も可能で水分子に対する応答性の制御も可能である³⁾。本研究では、親水性のピラー化炭素中のピラー密度を、前駆体中のシリル化剤含有量を変化させることにより制御するとともに、これがガスセンサ特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

2. 実験

天然黒鉛を Brodie 法により酸化して得た酸化黒鉛(以下 GO とする)をオクチルトリクロロシランによってシリル化 (C_8SiGO とする) し、ガラス基板上に薄膜化した後、トルエン中 3-アミノプロピルエトキシシラン (APS)によりさらに種々の時間シリル化した ($APSxh-C_8SiGO : x$ はシリル化時間とする)。これを真空下 $500^{\circ}C$ で熱処理することによって、ピラー密度の異なるピラー化炭素薄膜を得た。得られたピラー化炭素薄膜を電圧印加下において、1000ppm の水および種々の有機分子の蒸気に曝した際の電流変化を調べた。

3. 結果および考察

Fig.1 に C_8SiGO を APS と 2~6 時間反応させたものを熱処理して得られた試料の XRD パターンを示す。反応時間が短い場合 $2\theta=11^{\circ}$ 付近にピラー化炭素によるピークが見られるが、 $2\theta=25^{\circ}$ 付近にピラーを含まない残留炭素による回折ピークが見られ、ピラー化が十分ではないことがわかった。一方、5 および 6 時間シリル化した C_8SiGO から得た試料では $2\theta=6^{\circ}$ と 11° 付近にそれぞれ(001)および(002)に帰属できる回折ピークが見られピラー化炭素薄膜が合成できたと考えられた。層間距離は約 1.6nm でほぼ同じであり、熱処理前のシリル化 GO の層間距離が異なっていたことを考えるとピラー密度の異なる試料が得られていると言える。

Fig.2 に $APS5h-C_8SiGO$ および $APS6h-C_8SiGO$ から得たピラー化炭素薄膜をプロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)および水の蒸気に曝したときの抵抗の変化を示す。サイズの大きな PC の蒸気に曝した場合には、これまでと同様いずれの試料でも抵抗はほとんど変化しないのに対して、VC では両方、水では $APS6h-C_8SiGO$ から得たものでのみ抵抗変化が見られた。VC に対する応答が見られることから、水分子はいずれの試料でも層間へ侵入できるが、後者の方が細孔は小さいため、炭素層への影響がより大きくなったものと考えられる。

4. 参考文献

- 1) Y. Matsuo, et al, Carbon, 50 (2012) 5346-5348.
- 2) Y. Matsuo, et al, Carbon, 75 (2014) 271-276.
- 3) 荒木、松尾、第 41 回炭素材料学会年会要旨集、116 (2014)

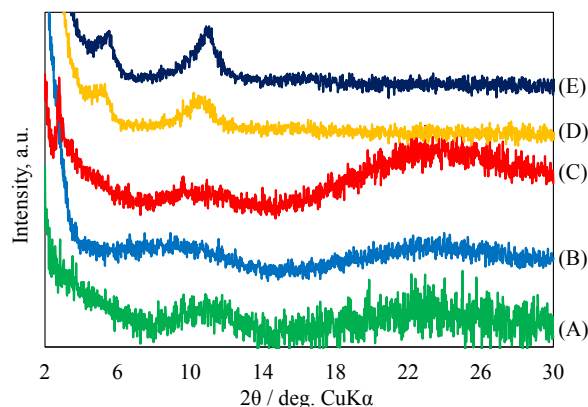


Fig.1 XRD pattern of C_8SiGO silylated with APS for (A):2, (B):3, (C):4, (D):5 and (E):6h after heated at $500^{\circ}C$ under vacuum.

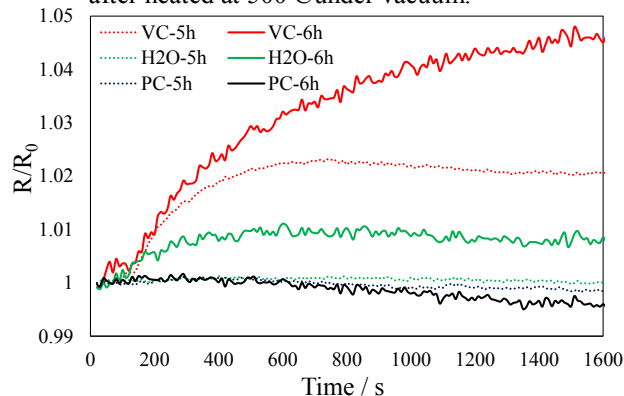


Fig.2 R/R_0 values of pillared carbon from $APS6h-C_8SiGO$ as a function of time under PC, H_2O and VC vapor.

CaCl₂-CaO 溶融塩電解を用いた酸化物還元とアノードガス制御

○羽田大将, 野口宏海, 夏井俊悟, 菊地竜也, 鈴木亮輔 (北海道大学)

Regulation of anode gas at reduction of oxide by electrolysis in CaCl₂-CaO molten salt
 Hiromasa Hada, Hiromi Noguchi, Shungo Natsui, Tatsuya Kikuchi, and Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

1. 目的

OS 法と呼ばれる溶融塩電解・熱分解一体型プロセスをチタン等の金属酸化物の還元法として研究している。この方法では、カソード反応により還元剤となる Ca を得るが、その一方で炭素陽極から酸化物である CO₂ 等のアノードガスが発生している。還元剤 Ca による金属酸化物の還元反応に際して、同時にアノードガスの Ca 還元反応を生じていることが推測される。これは電流効率の低下につながる現象であるため、高効率還元に向けて詳細な調査が求められる。本研究ではチタン酸化物 CaTiO₃ の OS 法還元をおこなってアノードガスの還元による電気量の消耗を実測し、さらに固体電解質を用いたアノードガス還元反応の抑制を試みた。

2. 実験

MgO 坩堝に CaCl₂-0.5mol%CaO を装填した。CaCl₂ の潮解性を考慮し、実験装置内を真空中に保ちながら 873 K で約 10 時間保持脱水した。1173 K に昇温し、Ar 50 mL/min の雰囲気としてから、粉末状の CaTiO₃ 2.0 g を装填したチタン製バスケットのカソードと炭素棒のアノードを溶融塩中に浸漬して 3.0 V の定電圧電解をおこなった。還元剤の Ca を CaO 電解により生成するとして、CaTiO₃ を過不足なく還元するために必要な電気量を理論電気量 Q_0 、実際に供給した電気量を Q とし、 Q/Q_0 を通電量の指標とした。電解中、炉内から排出されるガスを赤外線式ガス濃度分析装置に導入し CO/CO₂ ガスの系外排出流量を測定した。実験後カソードバスケット内に得た還元生成物は水洗、酸洗したのちに酸素濃度分析、XRD による相同定をおこなった。

3. 結果および考察

Q/Q_0 が異なる 3 回の電解実験をおこなった。アノード反応で消費される O²⁻ がすべて炭素と結びつき CO あるいは CO₂ となるとして、供給電気量 Q および電解による炭素陽極の消耗量に基づきアノードガス中の CO/CO₂ 割合を求めたところ、いずれの電解実験においても全量が CO₂ ガスとして発生したことが推測できた。

Fig.1 に $Q/Q_0 = 700\%$ の電解における電流値および排出 CO/CO₂ 流量の時間変化を示す。電解全体を通して CO ガスの排出が顕著であり、特に電解電流値の安定後は CO₂ ガスの系外排出はほぼゼロを示し、CO₂ から CO への転化が明らかである。

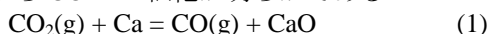


Fig.1 に示した CO/CO₂ 排出流量の積分値で得られる系外へのアノードガス排出量は 568 mL (うち 527 mL は CO) であり、炭素陽極の質量変化から計算されるアノードガス発生量 2106 mL と大きな差が生じた。この大きな差分は Ca がアノードガスを還元し炭素として系内に残留させた量を示している。



(1)式および(2)式に消費される Ca 量に対して、その生成に必要な電気量 Q_L を計算したところ $Q_L/Q = 0.78$ となった。

Fig.2 に 3 つの電解実験について同様の計算をおこなった結果を示す。いずれの場合においても Ca の浪費は大きく、半分以上の Ca をアノードガス還元で費やしている。これを踏まえ固体電解質を電極隔膜に利用してアノードガス還元反応の抑制を試みた。

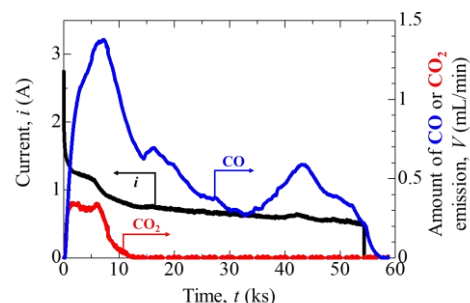


Fig. 1 Changes of current and gas emission during electrolysis

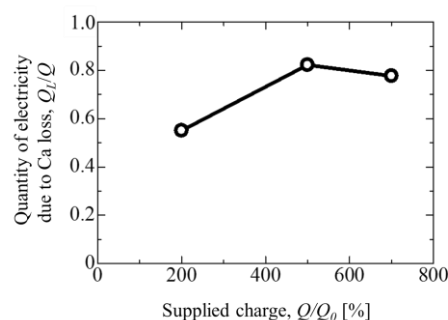


Fig. 2 Ca loss for supplied charge

以上の成果の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである。

低侵襲型グルコースセンサの作製及びその特性評価

○李 江¹, 日裏健太郎¹, 安澤幹人¹, 瀧脇雄介¹, 田中正人² (徳島大院¹, 産総研²)

Preparation and Evaluation of Low-Invasive Glucose Sensors

Jiang Li,¹ Kentaro Hiura,¹ Mikito Yasuzawa,¹ Yusuke Fuchiwaki,² Masato Tanaka² (Tokushima Univ.,¹ AIST²)

1. 目的

Recently, implantable glucose sensors for continuous glucose monitoring (CGM) are released in the market and provided significant advantage on diabetic health care. The big advantage of CGM is not only lower the physical and mental load on glucose measurement, but also present continuous glucose trend, which is useful for treatment evaluation. However, since the length of sensor device inserted in skin is about 1 cm, development of lower invasive CGM system is expected for the improvement of diabetic patients' quality of life.

In this study, a fine needle tube type glucose sensor, which has sensing region at the tip of a fine tapered electrode, was proposed. The schematic illustration of such glucose sensor is shown in Figure 1. Since the sensing region is at the tip of tapered electrode, it only requires the sensor tip to be implanted in the tissue for glucose monitoring. In other words, it can be possible to perform as a patch type sensor, which impresses the user as a sticking sensor instead of implanting sensor. Fine platinum-iridium alloy wire was placed inside the tapered PEEK tube and glucose oxidase (GOx) was immobilized on the surface of platinum electrode by using the combination of electrodeposition and electropolymerization technique, which was similar to the procedure proposed by Wilson's group¹. Properties of the obtained sensor were evaluated mainly by in vitro measurement.

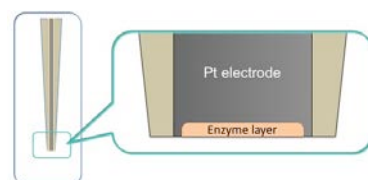


Fig. 1. Schematic illustration of glucose sensor having sensing region at the tip of tapered electrode.

2. 実験

Pt-Ir alloy wire with a diameter of 0.17mm was inserted and fixed in a PEEK tube with inner diameter of 0.20 mm and outer diameter of 0.8mm. PEEK tube was mechanically polished to form a fine tapered needle structure. GOx layer was on Pt-Ir surface by first applying a potential of 1.3 V (vs Ag/AgCl) for 1 h in a 0.05 M phosphate buffer solution (PBS) (pH 7.0) containing 10 mg/mL GOx and 0.8 mM Triton X-100, and then applying a potential of 0.7 V (vs Ag/AgCl) for 15 min in 50 mM o-phenylenediamine 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.4).

The amperometric responses of the prepared electrodes to glucose were examined at 40°C in a 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl, by measuring the electrooxidation current at a potential of 0.6 V (vs. Ag/AgCl).

3. 結果および考察

Figure 1 shows typical current–time response of the prepared electrode. The response current increased with increasing concentration of glucose up to 21.6 mM (Fig. 2). Response current provided good linear relationship with glucose concentration. Correlation coefficient of 0.988 was obtained ranging up to 21.6 mM.

Variation of response in time on the prepared electrode was investigated for two weeks. The response of the electrode was measured at 40°C and stored in phosphate buffer at 4°C when not in use. After initial increase of response current for few days, the electrode provided stable response current.

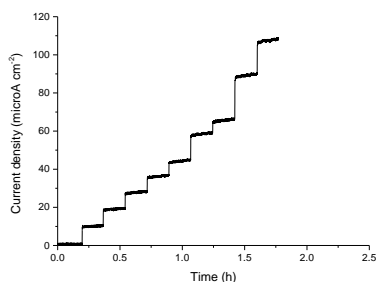


Fig. 1. Typical current–time response of the sensor with increasing concentration of glucose in 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl at 40°C.

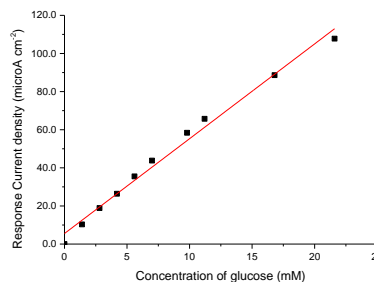


Fig. 2. Typical calibration curve of GOx-immobilized electrode in a 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl.

電解液への VC 添加によるグラファイト負極の緩和挙動に対する影響

○北村高嗣¹, 高井茂臣¹, 八尾健^{2,3} (京大院エネルギー科学¹, 香川高専², 京大エネ理工³)

Effect of VC as additive in electrolyte on the relaxation behavior of Li inserted graphite anode

Takashi Kitamura¹, Shigeomi Takai¹, and Takeshi Yao^{2,3} (Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.¹, National Institute of Technology, Kagawa College², Institute of Advanced Energy Science, Kyoto Univ.³)

1. 目的

これまで我々はリチウムイオン二次電池電極材料 γ -Fe₂O₃[1,2]、LiMnO₄[3]、LiFePO₄[4]、LiCoO₂[5] の緩和解析を行い、リチウム挿入脱離直後から平衡状態に向かう構造変化の過程を明らかにしてきた[6]。グラファイトはリチウムの挿入に対していくつかのステージ構造を示すが、我々は放電/充電後の緩和挙動について、各ステージのモル分率や層間距離などの構造的観点から解析を行い、報告してきた[7,8]。本研究では電解液に添加剤として Vinylene Carbonate (VC)を加えた際の放電過程における緩和挙動を一次元リートベルト法[9]を用いて解析し、添加しない系での結果と比較した。

2. 方法

市販の天然グラファイトに結着材として PVdF を 93:7 の重量比で混合し、溶剤として NMP を加え銅ホイル上に塗布した。乾燥後、円形に打ち抜きプレスして電極とした。対極に金属リチウムを用いた二極式セルを作製し、電流密度 0.1C で 10 時間の放電を行った。1M LiPF₆(EC:DMC = 2:1)に対して VC を 3wt%の比率で添加した電解液を用いて Li 挿入したグラファイト負極(G2)と、VC を添加しない系の電極(G1)について、放電終了後直ちに電極材をとりだし、アルゴン雰囲気下で 11°≤20≤53°の範囲における X 線回折実験を行った。

3. 結果および考察

各緩和時間毎の XRD 結果をグラファイトの c 軸の配向性を利用した一次元リートベルト法を用いて解析し、ステージ 1 と 2 のモル分率と格子定数、およびステージ 2 化合物の 2 種類の層間距離(D_w および D_n , $D_w > D_n$)を得た。その結果、図 1 のように両サンプルで緩和時間とともにステージ 2 のモル分率は増加し、格子定数は図 2 のようにステージ 2 のみ減少傾向が見られた。また、ステージ 2 の各層間距離については、 D_w は増大し D_n は減少した。したがって、VC 添加系でも Li 欠陥を持つステージ 1 が欠陥の無いステージ 1 とステージ 2 へと分離し、ステージ 2 については、脱離直後のリチウム挿入量の異なる層間が交互に積層する構造から、リチウムの挿入された層間とリチウムの挿入されていない層間が交互に積層する構造へと変化するという緩和が起こる事がわかった。VC を添加すると、構造緩和時ステージ 1、2 のモル分率の変化は小さくなったが、ステージ 2 の格子定数の放電直後の数値は非添加系と変わらなかった。これは VC を添加すると、緩和が速やかに進行するもののステージ 1 の割合が高いところにとどまることを示している。

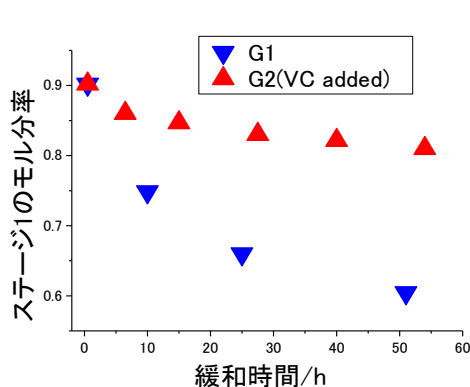


図 1.ステージ 1 のモル分率の変化

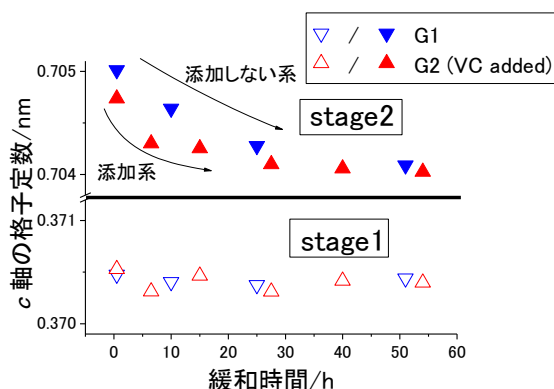


図 2.各ステージの格子定数の変化

[1] S. Park, M. Oda, and T. Yao, Solid State Ionics, 203, 29-32 (2011). [2] S. Park, S. Ito, K. Takasu and T. Yao, Electrochemistry, 80, 804-807 (2012). [3] I. S. Seo, S. Park, and T. Yao, ECS Electrochem. Lett., 2, A6-A9 (2013). [4] S. Park, K. Kameyama, and T. Yao, Electrochem. Solid-State Lett., 15, A49-A52 (2012). [5] I. Seo, S. Nagashima, S. Takai and T. Yao, ECS Electrochem. Lett., 2, A72-A74 (2013). [6] T. Yao, Energy Procedia, 34, 9-12(2013). [7] T. Yao, N. Ozawa, T. Aikawa, and S. Yoshinaga, Solid State Ionics, 175, 199-202 (2004). [8] T. Kitamura, S. Takai, T. Yao, 225th Meet. Electrochem. Soc., Abstract #1637 (2014). [9] T. Kitamura, S. Takai, T. Yao, 226th Meet. Electrochem. Soc., Abstract #2236 (2014).

リチウムイオン伝導性酸化物 LLZ-LLTO コンポジットの合成と評価

○大西玄将¹, 高井茂臣¹, 八尾健^{1,2} (京都大¹, 香川高専²)Synthesis and Evaluation of LLZ-LLTO Composite Lithium Ion Conductor
Harunobu Onishi,¹ Shigeomi Takai,¹ and Takeshi Yao^{1,2} (Kyoto Univ.,¹ Kagawa NTC.²)

1. 目的

現在, 全固体リチウムイオン二次電池の電解質材料としてリチウムイオン伝導性酸化物の研究が行われている。ペロブスカイト型 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) はバルクでは室温で 10^{-3}Scm^{-1} の高いリチウムイオン伝導率をもつが, 粒界での抵抗が大きく, また還元反応に対する安定性が低い。一方ガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は比較的高いリチウムイオン伝導性と化学的な安定性から注目を集めている¹。また, $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ 系などのようにイオン伝導体に絶縁体を分散させるとイオン伝導率が上昇することが知られているが², LLZ についてはあまり絶縁体分散系の報告が無い。本研究では粒界抵抗の大きい LLTO が絶縁体と同じように機能するのではないかと考え, LLZ 中に LLTO を分散させたコンポジットを合成し, その電気化学的特性について調べた。

2. 実験

LLTO については化学量論比の Li_2CO_3 , La_2O_3 および TiO_2 を乳鉢で混合し, 800°C で 10 時間仮焼して前駆体を得た。これを粉砕してから 392MPa の静水圧で成型し, 1300°C で 10 時間焼成を行った。得られたサンプルは遊星型ボールミルで 400rpm, 10 時間粉砕した。

LLZ の化学量論比の Li_2CO_3 , La_2O_3 , ZrO_2 および少量の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を乳鉢で混合し, 900°C で 6 時間仮焼して LLZ 前駆体を得た。この LLZ 前駆体と LLTO 粉末を遊星型ボールミルで混合し, 392MPa の静水圧で成型後, 1125°C で 20 時間焼成を行った。生成物について交流インピーダンス法による電気伝導率測定、粉末 X 線回折測定、SEM および EDX による観察を行った。

3. 結果および考察

図 1 に LLZ-3%LLTO コンポジットと LLZ-5%LLTO コンポジット表面の Zr (緑), Ti (赤) の分布の様子をマッピングした像を示す。3%LLTO のコンポジットでは LLTO 由来の Ti が全体に均一に分散しているが 5% のコンポジットでは Ti が分散せずに凝集していることがわかる。

図 2 に LLZ-LLTO コンポジットの電気伝導率測定結果を示す。LLTO が LLZ 中に均一に分散している LLZ-3%LLTO コンポジットは LLZ よりもわずかに高い電気伝導率を示すが, LLTO が局在化してしまう 5% 以上 LLTO を添加したサンプルでは LLZ よりも電気伝導率が低下した。

これらの結果から LLTO を LLZ 中に均一に分散させることによって絶縁体分散効果により LLZ のリチウムイオン伝導性はわずかに向上するが, LLTO が一定の量を超えると LLZ 中で凝集してしまい, リチウムイオン伝導の妨げとなってしまうため電気伝導率が低下したと考えられる。

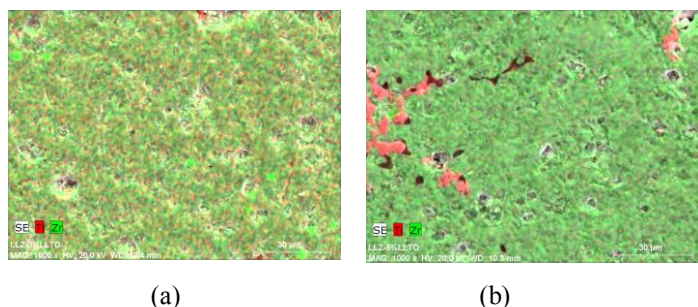


図 1 サンプル表面の EDX マッピング結果 (Zr (緑), Ti (赤))
(a) LLZ-3%LLTO コンポジット (b) LLZ-5%LLTO コンポジット

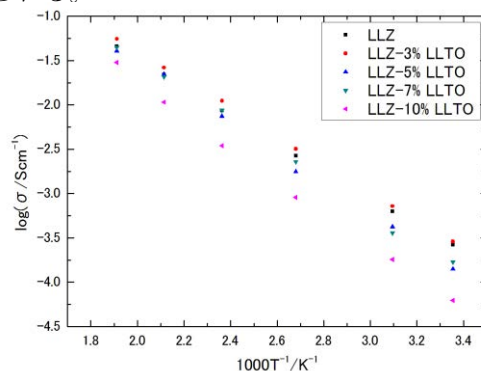


図 2 コンポジットの電気伝導率の温度依存性

参考文献

- (1) R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **22** 587-603 (2007).
(2) C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **120** 1289-1292 (1973).

白金ナノ粒子を酸化ルテニウムナノシートに直接担持した触媒の合成と酸素還元活性

○村井智哉, 杉本 渉 (信州大)

Synthesis and oxygen reduction reaction of Pt/RuO₂ nanosheet.
Tomoya Murai, Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池のカソード触媒は一般的にカーボンに Pt が担持した Pt/C 触媒が使用されている。触媒担体のカーボンは、酸化され細孔が減少し、構造維持できないため¹、長期間の作動での安定性が課題である。本研究ではカーボン担体の腐食を回避する事を目的とし、高比表面積、良電子伝導性、電気化学的安定性を有する酸化ルテニウムナノシート(RuO₂ns)に Pt を担持した“Pt-RuO₂ns 複合触媒”の合成を試みた。また、RuO₂ ナノシートをランダムに凝集させた凝析体にし、担体の構造の違いによる触媒形態の差違と酸素還元反応活性への影響を検討した。

2. 実験

既報に従い Pt-カルボニル多核錯体²と RuO₂ ナノシート³を合成した。担体には RuO₂ ナノシートコロイド溶液と酸浸漬によって合成した RuO₂ ナノシートの凝析体(RuO₂ns flocc)を用いた。合成した複合触媒の RuO₂:Pt のモル比は 0.17~0.28:1 となった。RuO₂ns flocc は溶媒を 0.1 M HCl(酸性条件)または水(中性条件)で Pt を担持し、Pt-RuO₂ns(0.28)、Pt-RuO₂ns flocc-H₂O (0.19)、Pt-RuO₂ns flocc-HCl(0.17)を合成した。酸素還元反応活性は 0.5 M H₂SO₄(60℃)電解液中で回転ディスク電極法(RDE)により評価した。

3. 結果および考察

RuO₂ns flocc を 0.1 M HCl 中で Pt-カルボニル多核錯体を担持させたところ、Fig. 1(c)に示すように Pt を分散担持できた(Pt-RuO₂ns flocc-HCl(0.17))。酸性溶媒中でナノシートの表面電位が減少し、アニオン性の Pt-カルボニル多核錯体との電気的反発を抑制できたためと考えられる。Table 1 より Pt/RuO₂ns 複合触媒中 Pt-RuO₂ns(0.28)の ORR 活性が最も低かった。これは Fig. 1(a)に示すように Pt 粒子が著しく凝集した事と、RuO₂ ナノシート担体が積層した事で担体内部に Pt 粒子が埋没し、酸素拡散が阻害され、酸素還元反応に関わる Pt 粒子の量が減少したと考えられる。

また、Pt-RuO₂ns flocc-HCl (0.17)は、Pt-RuO₂ns 複合触媒中、最も高い酸素還元活性を示した。RuO₂ns flocc 上で分散担持し、Pt 粒子の凝集を抑えたためと考えられる。Pt/C と比較し酸素還元活性は低い、電極上の Pt 量が少ない事が考えられる。

以上より、Pt-カルボニル多核錯体を用いて RuO₂ns 上に Pt を分散担持が出来た。また、RuO₂ ナノシートの凝析体を用いる事で、RuO₂ ナノシートの積層による Pt 粒子の埋没は抑制でき、酸素還元反応活性が向上した。

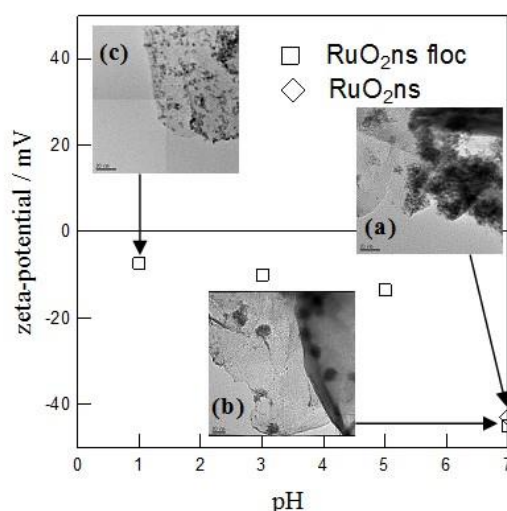


Fig. 1 Zeta potential and pH of colloid (a)Pt-RuO₂ns (0.3), (b)Pt-RuO₂ns flocc(0.5), (c)Pt-RuO₂ns flocc-acid(0.5)

Table 1 Mass Activity
(0.85 V vs. RHE, 0.5 M H₂SO₄ (60℃, O₂ sat))

sample	MA / A(g-Pt) ⁻¹
Pt/RuO ₂ ns(0.28)	20
Pt/RuO ₂ ns flocc-H ₂ O(0.19)	24
Pt/RuO ₂ ns flocc-HCl(0.17)	60
Pt/C(TEC10E50E)	277

(1) N. Takeuchi, T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 8770 (2008).

(2) E. Higuchi, K. Miyata, and H. Inoue, *Electrochemistry.*, **78**, 526 (2010).

(3) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).

QCM を用いたバイオフィーム形成評価の試み

○駒田 悠如¹, 松田 光暉², 幸後 健², 兼松 秀行²
(鈴鹿工業高等専門学校 応用物質工学専攻¹, 材料工学科²)

Investigation of evaluation for biofilm formation using QCM

Yusuke Komada,¹ Kouki Matsuda,² Takeshi Kougo,² and Hideyuki Kanematsu²

(NIT, Suzuka College, Advanced Materials Engineering Course¹, and Materials Science and Engineering Course²)

1. 目的

流路系で生じる材料の腐食や流路閉塞の原因はバイオフィームの形成によるものである¹⁾。バイオフィームの形成過程や成長過程は周辺環境や材料によって依存すると考えられており、その形成メカニズムを解明することはバイオフィーム形成を抑制するために重大である。我々はいくつかの材料上で形成されたバイオフィーム評価法について、独自に開発した加速形成装置を用いて報告してきた²⁾。しかしながら、従来の我々の評価法は光学的観点からの評価法であるために、加速形成装置を用いてもなお2週間程度の期間を必要としていた。今回我々は、バイオフィーム初期形成過程での微小変化を QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法により評価することで、より短時間で定量的にバイオフィーム形成を評価することを試みた。

2. 実験

バイオフィーム形成評価試料として金薄膜付きの水晶振動子(北斗電工株式会社 HQ-101)を用いた。QCM とバイオフィーム加速形成装置を組み合わせたシステムの図を Fig. 1 に示す。バイオフィーム加速形成実験の際には、循環型流路に測定用プループを3日間浸漬させた。温度による動粘性の変化の抑制、及びバイオフィームの成長を一定に保つために温度はヒーターを用い25度に保持した。試験後、バイオフィーム加速形成試験の試料を取り外し0.1 wt% クリスタルバイオレット溶液を用い水晶振動子表面の細菌を染色し、さらにビデオマイクロスコープ(KEYENCE VW-9100)を用いバイオフィームを観察した。また、バイオフィーム形成過程に含まれる元素について、低真空走査型電子顕微鏡(HITACHI TM-1000)を用いて観察することで従来の方法との比較検証を実施した。

3. 結果および考察

Fig. 2 にクリスタルバイオレットを用い染色した浸漬前後の水晶振動子をビデオマイクロスコープを用いて観察した結果を示す。Fig. 2 より、浸漬前と比較し微量ではあるが金薄膜付きの水晶振動子表面にバイオフィームが形成されていることが観察された。この結果より、三日間の極わずかな期間でも金薄膜上にバイオフィームが形成されることが確認されたが、形成量が十分でない為に定量的に観察することは困難であった。Fig. 3 に QCM 法で得られた周波数変化量と質量変化量を示す。QCM 法を用いて得られた周波数変化量は時間経過とともに減少しており、それに伴って質量変化量は時間経過とともに増加していることが確認された。今回の実験の結果、光学的に観察しにくいバイオフィーム初期形成を定量的に評価できると期待される。

参考文献

- (1) Z. Lewandowski, H. Beyenal: "Fundamentals of Biofilm Research, (2007), (CRG Press, Florida, USA).
- (2) H. Kanematsu, T. Kogo, H. Itoh, W. Noriyuki, M. Yoshitaka : Proceedings of MS & T 2013, (2013), (Montreal, Canada).

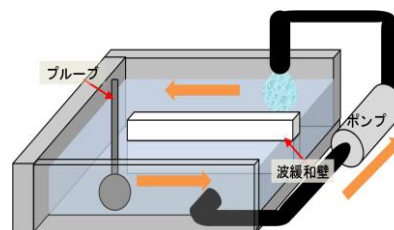


Fig. 1. 循環型流路概略図.

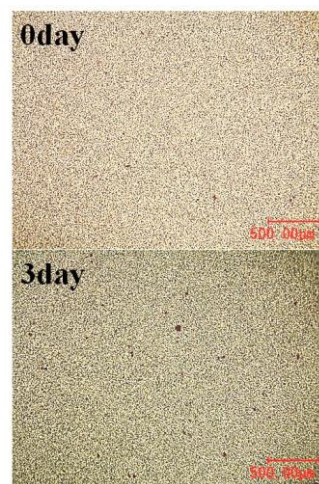


Fig. 2 浸漬前後の各試料の表面.

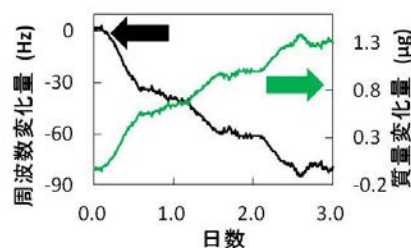


Fig. 3 経過時間における周波数変化量と質量変化量の変化.

PDF 法による $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 系酸化物イオン伝導体の欠陥構造の検討○政家弘樹¹, 北村尚斗¹, 石田直哉¹, 井手本 康¹ (東理大¹)Examination of defect structure of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ based oxide ion conductor by PDF method○Hiroki Masaka¹, Naoto Kitamura¹, Naoya Ishida¹, Yasushi Idemoto¹ (Tokyo Univ. of Science¹)

1. 目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)の電解質には、酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が主に使用されているが、YSZの課題として800°C以下になると導電率が低下してしまうことが挙げられる。本研究では代替材料として期待されている $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ 系酸化物イオン伝導体に着目し¹⁾、同材料について導電特性を評価するとともに、中性子回折測定及び中性子全散乱測定による平均・局所構造解析を行った。その結果から、格子間に入る酸素の詳細な位置及び酸化物イオンの伝導経路について検討した。また、Ga サイトに Al を置換した $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7+\delta}$ を新たに合成し、放射光 X 線回折測定による平均構造解析を行い、Al 置換が導電特性に与える影響を結晶構造の観点から検討した。

2. 実験

固相法により合成した $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.5$) と $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7+\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1$; $y=0.6, 1.0$) について、粉末X線回折により相の同定を行い、交流インピーダンス法により導電率を測定した。また、結晶構造を詳細に検討するために、 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ について、粉末中性子回折測定(BL08, J-PARC)により得られたデータからRietveld解析(Z-Rietveld)を行い、酸素の原子変位の異方性について検討した。また、マキシマムエントロピー法(Z-MEM)により、室温と高温における原子核密度分布の比較を行った。さらに中性子全散乱測定(BL21, J-PARC)により得られたデータから、Pair distribution function (PDF)法及びReverse Monte Carlo(RMC)法を用いた局所構造解析を行った。 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7+\delta}$ については放射光X線回折(BL02B2, SPring-8)により得られたデータから、Rietveld解析(Rietan-FP)を行った。

3. 結果および考察

$\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ について、粉末 X 線回折測定により単一相であることが確認できた。導電率測定の結果、La を置換することで導電率の向上が見られた。これは、La 置換の電荷補償として格子間に酸化物イオンが取り込まれ、イオン伝導性を発現したためと考えられる。そこで、イオン伝導機構を詳細に検討するため、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_3\text{O}_{7.25}$ について、室温及び高温(773K)における粉末中性子回折測定の結果を用いて Rietveld・MEM 解析を行った。その結果、温度によらず格子間酸素が *ab* 面内で分布していることが示唆された(Fig. 1)。さらに、格子間酸素周辺の局所構造の検討を行うため、PDF 法を用いた局所構造の解析を行った。その結果、格子間酸素が Fig. 2 に示す位置であることが明らかになった。また、格子間酸素周辺の酸素-酸素間距離を詳細に検討した結果、部分的に距離が短くなっていることがわかり、平均構造解析の結果も考慮すると、酸化物イオンの伝導経路の1つが Fig. 2 に示す A から B であることが示唆された。また RMC 解析を用いて局所構造を検討した結果、格子間酸素周辺の Ga は 5 配位に近くなっていることがわかった。 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7+\delta}$ について、Ga サイトへの Al 置換量の異なる試料で導電率を比較した結果、導電率に大きな変化は見られなかった。放射光 X 線回折測定による Rietveld 解析を行い、Al の置換量の異なる試料で解析結果を比較したところ、Ga(Al)-O 間の結合距離に変化は見られたが、酸素原子間の距離に大きな変化は見られなかったことから、導電率に大きな変化がなかったことが示唆された。

1) X. Kuang, M. Green, H. Niu, P. Zajdel, *Nature Materials*, **185** (2008) 498.

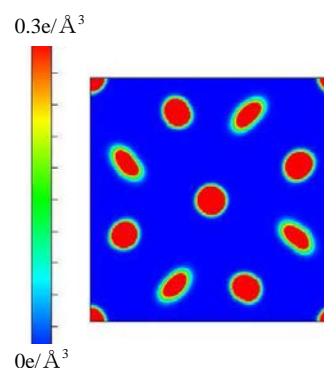


Fig. 1 Nuclear densities on the (001) plane of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_3\text{O}_{7.05}$ at 773K.

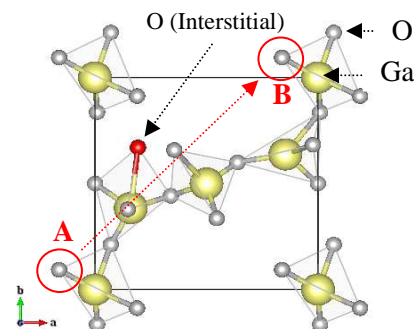


Fig. 2 Atomic configuration determined by the local-structure analysis.

フッ素置換溶媒による 5V 級正極電池の特性向上と要因解析

○竹内祥太¹, 坂田英郎², 三浦俊郎², 有馬博之², 山崎穰輝^{1,2}, 山縣雅紀¹, 石川正司¹
(関西大化学生命工¹, ダイキン工業²)

Improved performance and its origin of 5 V-class cathode by electrolyte with fluorinated organic solvent
Shota Takeuchi¹, Hideo Sakata², Toshiro Miura², Hiroyuki Arima², Shigeaki Yamazaki^{1,2}, Masaki Yamagata¹, Masashi Ishikawa¹ (Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University¹, Daikin Industries, Ltd.²)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は、EV や HEV などへの適用が進められており、更なる高エネルギー密度化や高温作動特性の向上が要求されている。従来の有機系電解液では 5.0 V という高電位では劣化が顕著であるため、新規の電解液の開発が必要となる。そこで、HOMO 準位が低く耐酸化性に優れるフッ素置換電解液は、5.0 V 級電解液として期待されている。我々は様々な正極材料に対してフッ素置換電解液を用いた場合、標準的な電解液と比べて優れた性能を示すことを報告してきた^{1,2)}。本研究の目的は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極に用いた 5.0V 級正極電池の充放電挙動、電極/電解液界面の解析を行い、フッ素置換電解液による劣化抑制効果の確認、及びそのメカニズムを解析することである。

2. 実験

フッ素置換電解液として Fluoro-ethylene carbonate(FEC) と Fluoro-ether(D2)の混合溶媒に 1.0 mol dm^{-3} となるように LiPF_6 を溶解させた $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{FEC:D2}(50:50 \text{ v/v})$ を用いた。また比較系としての標準電解液には $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC}(\text{ethylene carbonate}): \text{DMC}(\text{dimethyl carbonate}) (50:50 \text{ v/v})$ を適用した。電池性能は 2032 型コインセルを用いて評価し、正極に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、負極に鱗片状黒鉛(MAG)、電解液に上述のもの、セパレーターに polyethylene 系の多孔膜を用いた。充放電試験は充電を C.C.-C.V.モード(C.V.モードの終了条件は初期電流の 1/10 まで)、放電を C.C.モードとし、充放電レートは形成サイクル(1-3cycle)を 0.1C、それ以降は 1C とし、充放電を行った。カットオフ電圧は 3.5-4.85 V とした。また試験後の電極の XPS 測定を行い、電極表面の化学的成分の調査を行った。尚、セル作製はアルゴン雰囲気下としたグローブボックス内で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に標準電解液及びフッ素置換電解液系を適用し、作動電圧 3.5-4.85 V とし充放電を行った際のサイクル特性の結果を示す。サイクル初期にフッ素置換電解液系において容量の増加が確認されているが、これはフッ素置換溶媒の濡れ性に起因した挙動であり、以降の容量発現は安定している。標準電解液系ではサイクルに伴う容量の低下が確認されたのに対し、フッ素置換溶媒系では容量の低下が抑制されていることが確認できる。Fig. 2 は両電解液系におけるクーロン効率の結果を示している。5 cycle 目以降平均クーロン効率に関しては、フッ素置換電解液系(99.85%)が標準電解液系(99.69%)を上回る結果となっており、耐酸化性に優れるフッ素置換電解液系は LNMO 正極側での酸化分解の抑制に寄与していることが確認された。上述の結果より、フッ素置換電解液系は、安定した容量発現及び長期サイクルが可能な、5V 級正極電池を可能とする電解液系であることが明らかとなった。また本発表において、このような劣化抑制効果が確認されたメカニズムを、電極表面の化学的成分の調査を基に説明する。

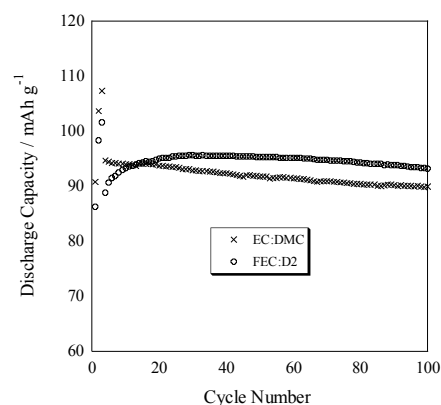


Fig. 1 Cyclic performance of the test cells with (x) $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ and (o) $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{FEC:D2}$. Cutoff voltage: 3.5-4.85 V (vs. Li/Li^+).

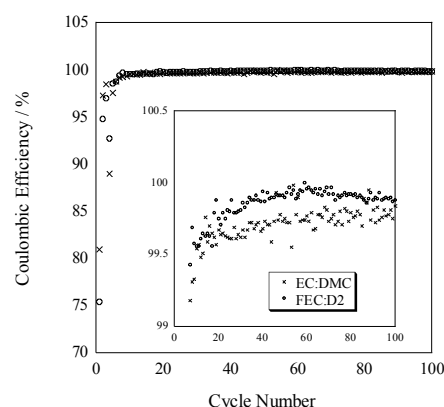


Fig. 2 Coulombic efficiency of the test cells with (x) $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ and (o) $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{FEC:D2}$. Cutoff voltage: 3.5- 4.85 V (vs. Li/Li^+). Inset shows the enlarged figure.

(1)日高 知哉, 他 第 52 回電池討論会要旨集, 1A11 (2011) p.12.

(2)岩佐 勇輝, 他 第 53 回電池討論会要旨集, 1H17 (2012) p.514.

パーフルオロ化合物からなる新しい電解液の調製とリチウム空気二次電池への応用

○小西 敏博, 西上 由紀, 小柳津 研一, 西出 宏之 (早大理工)

Preparation of Perfluorochemical-based Electrolytes and Their Application to a Lithium Air Secondary Battery
Toshihiro Konishi, Yuki Nishikami, Kenichi Oyaizu, and Hiroyuki Nishide (Waseda Univ.)

1. 目的

空気電池では、電解液中への酸素溶解度や正極上への酸素の拡散性は極めて重要である。パーフルオロ化合物(PFC)は気体の溶解性が高い液体であり、酸素溶解度や拡散性の向上が期待できるが、水や汎用有機電解液とは相溶せず、支持電解質が難溶であるため、電解質としての適用は難しい。本報では、パーフルオロ鎖を有するリチウム塩を界面活性剤かつ支持電解質として用いることにより、PFC とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)を相溶させ、新しい電解液として調製した。溶液物性および電気化学特性を評価し、リチウム空気二次電池の電解液へ適用した。

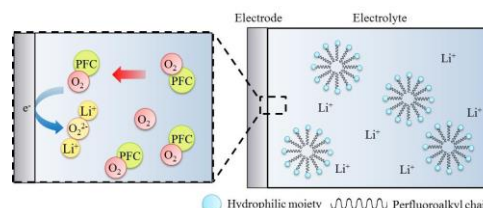
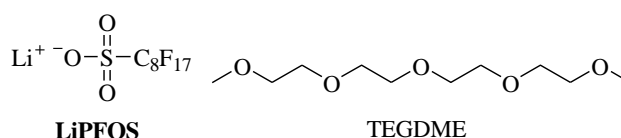


Figure 1. Schematic illustration of the O_2 reduction in a TEGDME solution containing a lithium salt with a perfluoro chain and PFC.



2. 実験

界面活性剤かつ支持電解質として、パーフルオロオクタンスルホン酸リチウム塩(**LiPFOS**)を用い、PFC を高濃度に含む TEGDME 電解液を調製、酸素溶解量を含む溶液物性を測定した。電気化学計測により、酸素還元特性を評価し、リチウム空気二次電池の電解液として適用、充放電測定した。

3. 結果および考察

LiPFOS と構造が類似した、末端にハロゲンを有する直鎖の PFC において TEGDME との相溶性が向上した。安定性、相溶性の観点より、PFC としては臭化パーフルオロブタン(BrC_6F_{13})が最適であり、最大 60 wt% まで電解液中に均一に相溶した(**Figure 2**)。得られた電解液は、PFC を濃度高く含むことから、高い酸素溶解性、低粘性という特徴を有する。リニアースイープボルタンメトリーより、PFC の添加による酸素還元電流の増大が示された(**Figure 3**)。また、PFC 含有電解液をリチウム空気二次電池へ適用したところ、従来用いられている LiTFSI 電解液と比較して、放電容量が約 1.5 倍に増大した。

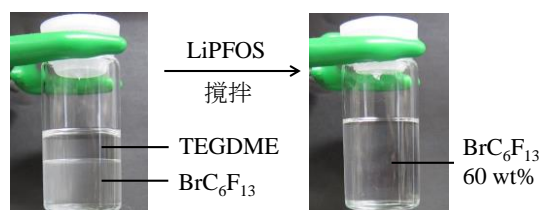


Figure 2. Image of miscibilization of BrC_6F_{13} with TEGDME in the presence of **LiPFOS**.

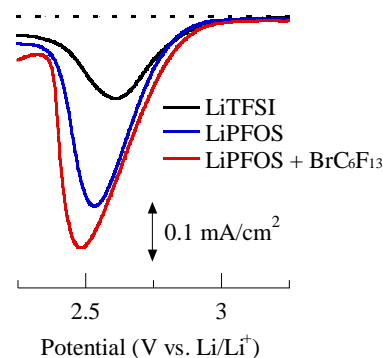


Figure 3. Linear sweep voltammograms obtained for the O_2 reduction in a LiTFSI TEGDME electrolyte, a **LiPFOS** TEGDME electrolyte with/without BrC_6F_{13} .

光触媒アノードとボロンドープダイヤモンドカソードのハイブリッド化による CO₂の光電気化学的還元

○近森紀誉¹, 中田一弥¹, 寺島千晶¹, 栄長泰明², 工藤昭彦¹, 酒井健一¹,
酒井秀樹¹, 阿部正彦¹, 藤嶋昭¹ (東理大¹, 慶應大²)

Photoelectrochemical reduction of CO₂ using photocatalyst anode—boron doped diamond cathode hybrid system
Noriyasu Chikamori,¹ Kazuya Nakata,¹ Chiaki Terashima,¹ Yasuaki Einaga,¹ Akihiko Kudo,¹ Kenichi Sakai,¹
Hideki Sakai,¹ Masahiko Abe,¹ and Akira Fujishima¹ (Tokyo Univ. Sci.,¹ Keio Univ.²)

1. 目的

当研究室ではホウ素をドーピングすることで導電性を向上させたダイヤモンド(Boron Doped Diamond : BDD)を用いた非水系における CO₂ の電気化学的還元において工業的に有用であるホルムアルデヒドが効率的に生成したことを報告した¹。しかしメタノールなどの非水溶媒の多くは化石燃料を原料としていることや環境負荷が懸念される。そこで地球上に豊富に存在し、かつ無害な水を溶媒とした CO₂ 還元が注目されている。水溶液系における CO₂ の電解還元は CO₂ の還元と H₂O の酸化を行う必要があり、大きな外部バイアスを必要とする。そこでアノードに光触媒であるニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)を用いることを考えた。光触媒アノードは光照射により分極してホールと励起電子を生成する。これによりホールの酸化力で酸素生成の過電圧を低下させることと励起電子を BDD 側に注入させることで小さな外部バイアスで CO₂ 還元を進行させることが期待できる。本研究は NaNbO₃ と BDD を用いて光エネルギーを駆動力とする水溶液系における CO₂ の光電解還元を行うことを目的とした。

2. 実験

BDD はマイクロ波プラズマ CVD 法により Si ウェハ上に成膜した。炭素源はメタノール—アセトン混合溶媒 (1:9, v/v)、ホウ素源は酸化ホウ素とし、濃度が C/B=1 % となるように溶液を調製した。NaNbO₃ は Na₂CO₃ 0.63 g と Nb₂O₅ 1.5 g を粉碎混合し、650°C で 4 h 仮焼成した。これを再度粉碎混合して 650°C で 4 h 焼成した。作製した NaNbO₃ 粉末を FTO にスキージ法で塗布し電極とした。各電極面積は NaNbO₃ が 2 cm²、BDD が 2.1 cm² とした。BDD 電極における CO₂ の還元電位を調べるために 2 室型のセルを用いて、BDD 側に塩酸で pH を 4 に調製した 0.5 M KCl 水溶液、対極側に 1 M KOH 水溶液を入れた。対極に NaNbO₃ を用いて N₂ 及び CO₂ ガスのバブリング後に LSV 測定を行った。この際基準電極は対極とし、光源は 300 W Xe ランプを用いた。次に CO₂ の光電解還元は 2 室型セルを用いて、BDD 側に塩酸で pH を 4 に調製した 0.5 M KCl 水溶液 40 mL、NaNbO₃ 側に 1 M KOH 水溶液 45 mL を入れた。次いで BDD 側に N₂ ガスを 1 h バブリング後、CO₂ ガスを 1 h バブリングした。その後電極間に 2.1 V ほど電位を印加して電解を 2 h 行った。水素はガスクロマトグラフィー、ギ酸及びホルムアルデヒドは高速液体クロマトグラフィーにより定性・定量を行った。

3. 結果および考察

光照射時の NaNbO₃ 電極の LSV 測定を行ったところ、光照射時に -0.7 V vs. Ag/AgCl 付近から光アノード電流の立ち上がりが見られた。比較として Pt では +0.8 V vs. Ag/AgCl 付近からアノード分極した。よって NaNbO₃ の方が小さなバイアスでアノード分極し、O₂ を生成できることが分かった。また、対極 (NaNbO₃) 基準の BDD の LSV 曲線を図 1 に示す。CO₂ バブリング後、電極間電位が 2.1 V 付近に新たなピークが現れたので、これを CO₂ の還元由来のピークと帰属した。

表 1 に 2.1 V 印加したときの電解によって生成した化合物の生成量及びファラデー効率を示す。本実験系における CO₂ 還元生成物はギ酸とホルムアルデヒドであった。今後は外部バイアスを必要としない BDD を用いた CO₂ 光電解還元を目指し、光触媒アノード材料を検討していく。

(1) K. Nakata *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 871-874 (2014).

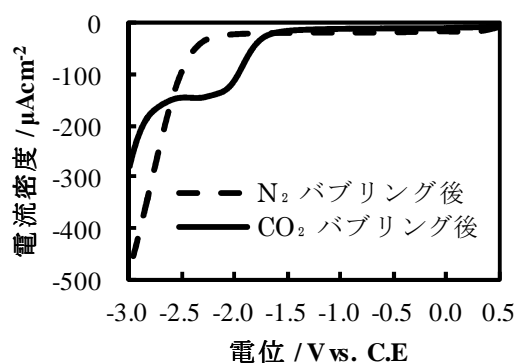


図1. BDDのLSV曲線

表1. 還元生成物の生成量とファラデー効率

	生成量 / μmol	ファラデー効率 / %
H ₂	6.0	69
HCOOH	0.045	1.0
HCHO	0.025	0.56

電気化学的細胞脱離を用いた血管導入骨組織の構築

○景山達斗¹, 掛川貴弘², 大崎達哉², 伊藤大知³, 福田淳二¹ (横国大¹, 筑波大², 東京大³)

Fabrication of vascularized bone tissues using electrochemical cell transfer
Tatsuto Kageyama,¹ Takahiro Kakegawa,¹ Tatsuya Osaki,¹ Taichi Ito,¹ and Junji Fukuda²
 (YOKOHAMA Nat. Univ.,¹ Univ. of Tsukuba², The Univ. of Tokyo³)

1. 目的

世界的な少子高齢化に伴い、不可逆性の骨疾患が加速的に増加している。不可逆性骨疾患に対する既存の治療戦略としては、自家骨移植や人工骨移植がある。しかし、自家骨は採取できる量が限られており、また採骨部位に残る痛みや合併症などのリスクもある。したがって、大量に作り出せる人工骨の開発が求められているが、現状では自家骨と比較すると骨再生の効率が圧倒的に低く、比較的小さな骨欠損部しか修復できない。移植した人工骨は、骨細胞による吸収・再形成という「リモデリング」のプロセスを通して損傷部位を修復するが、既存の人工骨にはこのリモデリングに関わる骨細胞をリクルートするための血管構造がないことが最大の問題である。生体外で血管構造を有する厚みのある組織を作製するには、如何に素早く血管構造をその内部に作製し、培養液の送液を開始できるのかが重要となる。なぜなら、これに長い時間を要すると内部に充填した細胞は低酸素に陥り、送液開始時に活性酸素種が大量に発生して重大な障害を生じるためである。このような観点から我々はこれまでに独自の血管構造作製プロセスを開発してきた。これは、独自の電気化学細胞脱離技術⁽¹⁾を用いることで、内表面を血管内皮細胞で覆われた血管を短時間のプロセスで作製する技術である。本発表では、この独自技術を発生的な骨形成プロセスと組み合わせた血管導入骨組織の生体外作製技術について紹介する。

2. 実験

オリゴペプチド (CGGGKEKEKEKGRGDSP) を修飾した金ニードル表面上に血管内皮細胞を接着させた。表面を細胞が覆うまで培養したのち、ニードル周囲で *in situ* 架橋ハイドロゲルをゲル化させた後、ペプチドと金の結合を電位印加により切断することで、ペプチドの脱離に伴い細胞をハイドロゲルに素早く転写させた。これを血管導入骨組織作製に応用するため、ゲル内に間葉系幹細胞、血管内皮細胞及び石灰化基質の材料としてオクタリン酸カルシウムを包埋し、送液培養を行った。培養 1 週間後に共焦点観察と ALP 染色を行い、血管新生および骨形成を評価した。

3. 結果および考察

電位印加後に金ニードルを引き抜いた内表面が血管内皮細胞で覆われた血管様構造を作製した。このプロセスに要した時間は、ゲル化および電位印加時間を含め 10 分程度であり、ハイドロゲル内の細胞が酸素枯渇に陥る前に血管構造を作製し、送液を開始することが可能であった。さらに、転写した血管内皮細胞は血管様構造から細かい血管網を周囲のハイドロゲル内へ伸長し、その周囲を間葉系幹細胞が覆う強固な血管構造を形成した (Fig.1A, B, C)。また、間葉系幹細胞はハイドロゲル内で増殖し、培養 1 週間後には骨芽細胞マーカーである ALP を発現した (Fig.5D)。これは発生初期の骨形成プロセスと類似しており、生体外でオステオン構造を構築するための基盤技術となりうると考えている。

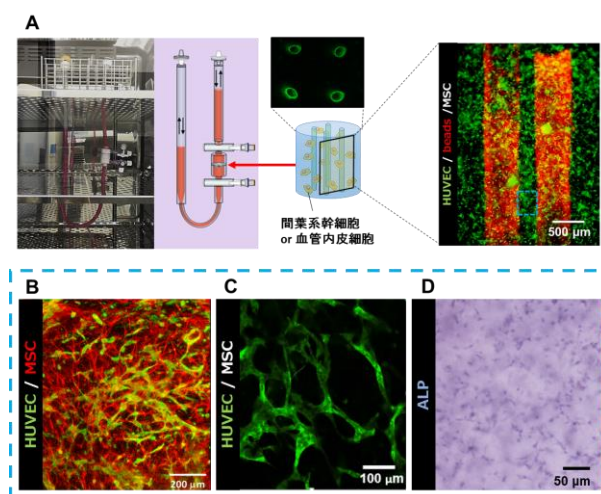


Fig. 1 血管導入骨組織の構築
 (A) 送液バイオリアクター、(B) (C)ゲル内に自発的に形成した血管網構造、(D) ALP 染色 (培養 1 週間後)

(1) T. Kakegawa et al., *Tissue Eng.*, **19**, 1-2, 290-298 (2013). (2) T. Kageyama et al., *Biofabrication*, **6**, 2, 025006 (2014).

リチウムイオン電池用 $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ 正極の合成と特性評価

○平田大輔, 吉本信子, 藤井健太, 森田昌行 (山口大院理工)

Synthesis and Electrochemical Behavior of $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ Cathode for Lithium-ion Batteries
Daisuke Hirata, Nobuko Yoshimoto, Kenta Fujii, Masayuki Morita (Yamaguchi univ.)

1. 目的

近年、リチウムイオン電池(LIB)が自動車用動力源として使用されるようになり、更なる高性能化に向けた研究が活発に行われている。特に、正極材料の高容量化は高エネルギー密度電池の構築に必要な要素である。本研究では、Li 過剰の正極材料として期待されている Li_2MSiO_4 (M=Fe, Mn) の Si を、同族元素であり Si よりも導電性に優れる Ge に置換した Li_2MGeO_4 に注目した。 Li_2MGeO_4 では理論上 Li イオンの挿入脱離が可能であるが、詳細な電気化学挙動は明らかにされていない。本発表では固相反応法と水熱法により合成した Li_2MGeO_4 の電気化学特性について報告する。

2. 実験

Li_2MGeO_4 は、出発物質として Li_2CO_3 , GeO_2 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比で混合し、固相反応法および水熱法を用いて合成した。また、導電性付与のために活物質とポリビニルアルコール(PVA)を質量比 1:1 で混合し、窒素雰囲気下、 700°C で 1 時間保持することにより炭素と複合した $\text{Li}_2\text{MGeO}_4/\text{C}$ を得た。

充放電特性は 1.0 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1 by vol.) 電解液中で、試験極に Li_2MGeO_4 または $\text{Li}_2\text{MGeO}_4/\text{C}$ 電極、対極に金属 Li 箔を用いたコイン型セルを作製し、電位範囲 1.5 ~ 5.0 V、温度 25°C で定電流充放電試験を行うことにより評価した。また、電気化学測定前後の結晶構造は XRD により解析した。

3. 結果および考察

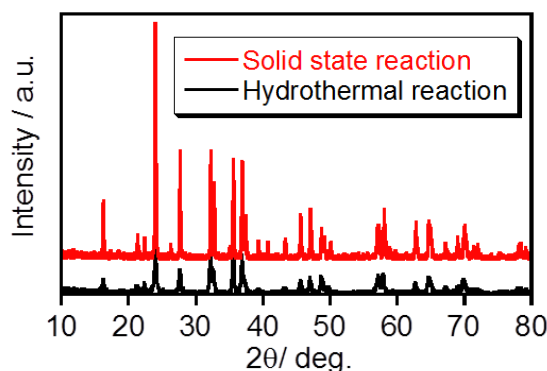
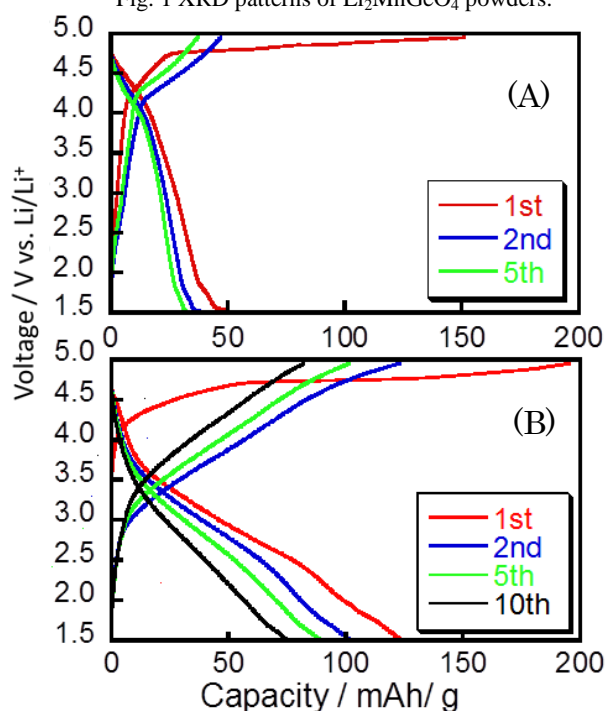
固相反応法と水熱法で合成した活物質の XRD 回折パターンを Fig. 1 に示す。面間隔とミラー指数の関係式より求めた格子定数は文献値¹と一致し、空間群 $Pmn2_1$ に属する $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ の合成を確認した。

Fig. 2 には 2 つの手法で合成した活物質の 0.05 C での定電流充放電試験の結果を示す。固相反応法で合成した活物質の初回放電容量は約 50 mAh/g であるのに対して、水熱法で合成した活物質は約 130 mAh/g と 2 倍以上の容量を示した。これは水熱法で合成した活物質の粒子径が固相反応法で合成したものより小さいためだと考えられる。

Mn を Fe に置換した $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{GeO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) についても検討を行い、結果を当日報告する。

参考文献

(1) P. Tarte and R. Cahay, *Compt. Rend.*, **777**, C271 (1970).

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ powders.Fig. 2 Charge-discharge curves of $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4/\text{C}$ electrode.

(a) Solid state reaction

(b) Hydrothermal reaction

リチウム塩を含有するホスホニウムイオン液体中での酸素の電気化学挙動解析

○藤本隼斗¹, 綱島克彦¹, H.H. Wang², L. Curtiss², K. Amine², 水口洋平³
(和歌山工業高等専門学校¹, アルゴンヌ国立研究所², 日本化学工業(株)³)

Electrochemical Behavior of Oxygen in Lithium-Containing Phosphonium Ionic Liquids
Hayato Fujimoto,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Hsien Hau Wang,² Larry Curtiss,² Khalil Amine,² and Youhei Mizuguchi³
(National Institute of Technology Wakayama College,¹ Argonne National Laboratory,²
Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.³)

1. 目的

リチウム空気二次電池は次世代型ポストリチウムイオン電池の候補の一つとして期待されているが、空気極において発生する酸素活性種の高い反応性によって電解液の分解が併発するという問題点が指摘されている。一方、イオン液体 (ILs) は難燃性、難揮発性、高い電気化学的安定性等の物理化学特性を有することから、リチウム空気二次電池の新たな電解質として注目されている。そこで我々は、ホスホニウム型 ILs の高い安定性に注目し、ILs 中およびリチウム塩を添加した場合における酸素の酸化還元挙動を調査することにより当該電解質としての可能性を調査した結果を報告する。

2. 実験

各種 ILs (Fig. 1) について真空加熱乾燥を行い、O₂ 雰囲気下で攪拌後、グラッシーカーボンを用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) の手法により、酸素の酸化還元波を測定した。

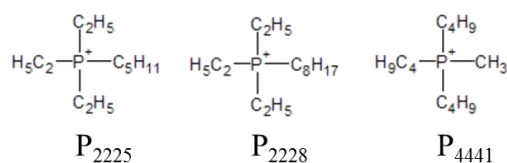


Fig. 1 Cation components of phosphonium ILs in this work (anion : N(SO₂CF₃)₂⁻, TFSA).

3. 結果および考察

Fig. 2に、P₂₂₂₅-TFSAおよびリチウム塩を添加した場合のCVの結果を示す。P₂₂₂₅-TFSAを電解質としたとき可逆的な酸素の酸化還元ピークが観測されたが、リチウム塩を加えると非可逆的なボルタモグラムを示した。これは、リチウム酸化物であるLiO₂の形成に起因しており¹、酸化側ではLiO₂の酸化ピークおよびLiO₂の不均化により生成したLi₂O₂の酸化に起因するピークが観測された。その他のホスホニウム型ILsについても同様の結果が得られた。また、還元側掃引範囲を拡大した場合に、ホスホニウム型ILsでは分解物に起因すると考えられるピークが観測されなかった (Fig. 3)。これらの結果から、ホスホニウム型ILsは耐酸素性を有する安定な電解質として機能する可能性が示唆された。

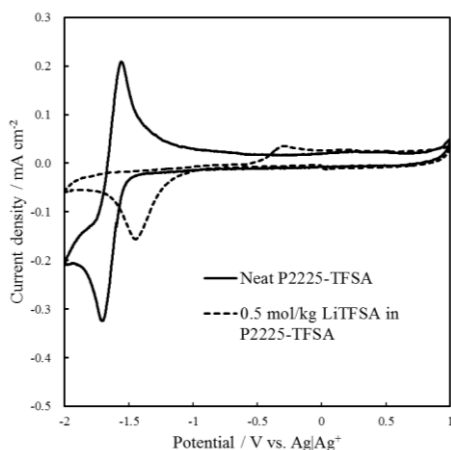


Fig. 2 Cyclic voltammograms of O₂-saturated P₂₂₂₅-TFSA with and without 0.5 mol/kg LiTFSA at 30 °C with a 10 mV s⁻¹ of potential sweep rate.

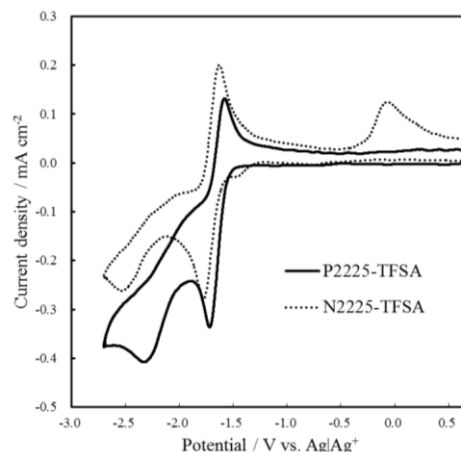


Fig. 3 Cyclic voltammograms of O₂-saturated P₂₂₂₅-TFSA and N₂₂₂₅-TFSA swept to high cathodic voltage limits.

(1) O. Laoire, et al, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20127 (2009).

テトラシアノボレートアニオンを有するホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性

○西畑慶一¹, 綱島克彦¹, 松宮正彦²
(和歌山工業高等専門学校¹, 横浜国立大学²)

Physical and Electrochemical Properties of Phosphonium Ionic Liquids Based on Tetracyanoborate Anion
Keiichi Nishihata¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ and Masahiko Matsumiya²
(National Institute of Technology Wakayama College,¹ Yokohama National University²)

1. 目的

イオン液体は常温で液体の有機塩であり, 通常の分子性液体とは異なる物理化学特性を示すことから, 電気化学デバイスの新規電解質として期待されている. また, 豊富なイオン種を選択できることは, イオン液体の大きな有利性でもある. 例えば, Tetracyanoborate ($\text{B}(\text{CN})_4^-$, TCB) アニオンとイミダゾリウムカチオンとの組み合わせによるイオン液体が高い色素増感太陽電池電解質特性を発現することが報告されている.¹ 一方, リン系の四級ホスホニウムカチオンを主体とする TCB イオン液体の報告例はほとんどない. そこで本発表では, TCB アニオンと種々の四級ホスホニウムカチオンとを組み合わせたイオン液体 (Fig. 1) の物理化学特性と電気化学特性を解析した結果を報告する.

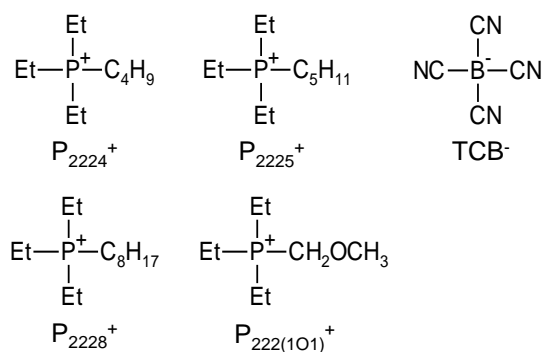


Fig. 1 Ionic components of ionic liquids in this work.

2. 実験

TCB 型ホスホニウムイオン液体は, 水溶液中で前駆体ハライド塩と Na-TCB からイオン交換反応させ, これをジクロロメタンで抽出しシリカゲルカラムに通して精製して合成した. 得られたイオン液体を十分に脱水してから, 粘度, 導電率 (交流二極式), 密度, 融点 (DSC), 熱分解温度 (TGA), 電位窓 (リニアスウィープボルタンメトリー) を測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に示されているホスホニウムカチオンと TCB アニオンとの組み合わせでは, いずれも低融点かつ低粘度のイオン液体を生成した. 特に, ホスホニウムカチオンにメトキシ基が導入されたカチオンを有するイオン液体 ($\text{P}_{222(101)}\text{-TCB}$) は, 著しく低い粘度かつ高い導電率を示した (粘度: 19 mPa s, 導電率: 5.9 mS cm^{-1} , 25°C). Fig. 2 に, 得られた TCB 型ホスホニウムイオン液体の導電率の温度依存性を, 対応するアンモニウムイオン液体と比較した結果を示す. いずれの TCB 型イオン液体も, 上に凸のアレニウス型の典型的なイオン伝導挙動を示し, Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式に良く相関した. また, TCB 型ホスホニウムイオン液体は対応するアンモニウムイオン液体よりも低粘度かつ高導電率を示すことも分かっており, これはジシアナミドアニオン型ホスホニウムイオン液体で観測された輸送特性挙動と同様であった. さらに, TCB 型ホスホニウムイオン液体の熱分解挙動や電気化学安定性についても議論する予定である.

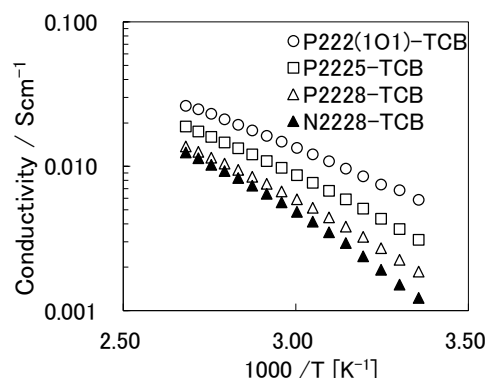


Fig. 2 Arrhenius plots of conductivity for TCB-based ionic liquids.

(1) M. Marszalek, et al, *Inorg. Chem.*, **50**, 11561 (2011).

FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体中でのピロールの電解重合反応

○本間和雅¹, 綱島克彦¹, 小野恭史², 松宮正彦³
 (和歌山工業高等専門学校¹, 富山大学², 横浜国立大学³)

Electropolymerization of Pyrrole in FSA Anion Based Phosphonium Ionic Liquids
 Kazumasa Homma,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Yasushi Ono,² and Masahiko Matsumiya³
 (National Institute of Technology Wakayama College,¹ Toyama University,² Yokohama National University³)

1. 目的

イオン液体は特異な溶解性, 難揮発性, 難燃性, 高いイオン伝導性などの特徴を有することから, 電気化学デバイスの新規電解質として注目されている。その応用の一つとして, 導電性高分子の電解合成反応の電解質として用いるという試みが挙げられる。これまでに我々は, 高い導電性を発現することで知られている Bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) アニオンを有するイオン液体が, ピロール (Py) の電解重合反応に有効であることを報告してきた。¹ 一方, 高い安定性を有するホスホニウム型イオン液体を電解重合反応の電解質に適用した報告例はほとんど見られない。そこで本発表では, FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体 (Fig. 1) をポリピロール (PPy) の電解合成反応の電解質に適用し, 当該電解質としての可能性を検証した結果を報告する。

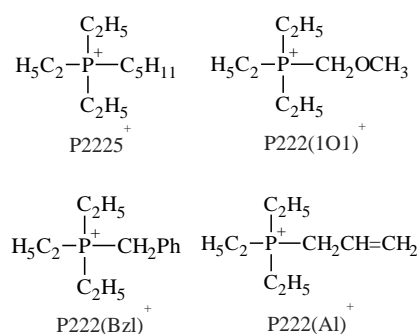


Fig. 1 Phosphonium cations in this work.

2. 実験

Py の電解酸化重合については, 白金を作用極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) により測定した (掃引速度: 0.1 Vs⁻¹, 電位範囲: -0.8~1.2 V vs Ag/Ag⁺, サイクル数: 20)。重合膜の電気伝導率測定については, ITO 電極に PPy 膜を生長させ, この膜をアセトニトリルで洗浄してから, 十分に乾燥したものを使用した。抵抗値は直流 4 端子法で測定した。

3. 結果および考察

P2225-FSA 中における Py 電解重合反応の CV を Fig. 2 に示す。初回のサイクルにて, 0.8V 付近にピロールの酸化に由来するピークが観測された。このピーク電流値は対応するアンモニウムイオン液体である N2225-FSA を用いた場合よりも高く, これは P2225-FSA の低粘度かつ高導電率によるものと考えられる。また, このピークはサイクル数が増えるにしたがって減衰したが, ホスホニウムカチオンにベンジル基やアリル基のような π 電子系置換基を有するホスホニウムイオン液体を用いた場合には, サイクル数の増加でも電流値が増加する傾向が観測された。これは, π 電子系置換基が関与する何らかの相互作用に起因するものと考えられる。また, ホスホニウムイオン液体を用いて得られた PPy 膜の電気伝導率は, 対応するアンモニウムイオン液体を用いた場合よりも高い値を示すことも分かっており, この詳細についても議論する予定である。

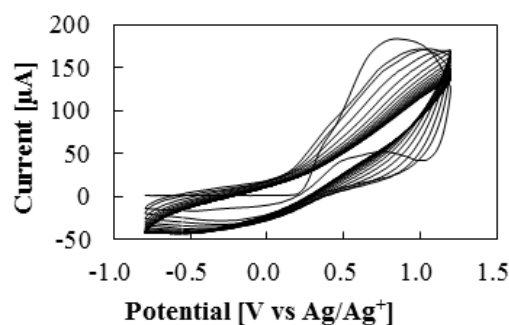


Fig. 2 Cyclic voltammograms for electropolymerization of pyrrole in P2225-FSA.

1) K. Tsunashima, et al, *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, G1 (2014).

一段階電解析出法を用いた白金-セリア複合触媒の作製と酸素還元活性の評価

○森孝茂, 北村房男 (東工大総理工)

Catalytic activity for oxygen reduction reaction of the Pt-ceria composite electrode fabricated by single step electrochemical deposition method

Takashige Mori, Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

直接メタノール形燃料電池(DMFC)のさらなる普及のため、高いメタノール酸化反応(MOR)活性を持つアノード触媒だけでなく、高い酸素還元反応(ORR)活性と高いメタノール耐性を併せ持つカソード触媒の開発が急務である。現在、Ptの助触媒として多く用いられているのはRuであるが、コストの面で問題がある。Ptとの複合材料として、Ruと比較して安価かつ高い触媒活性を持つセリア(CeO_2)が近年注目されている。セリアは酸素欠陥が多く、Ceカチオンの+3/+4の酸化還元反応が比較的容易に起こるため、酸素貯蔵能を示し、Pt触媒上でのMORおよびORRを促進することが知られている¹。しかしPt- CeO_x 触媒はPt/ CeO_x の割合や作製の過程によって触媒活性が大きく変化するため、合成法の改善が求められている。そこで本研究では、常温・常圧下の水溶液中でPtと金属酸化物を同時に析出させる、従来法よりも簡便な一段階電解プロセス²を利用し、グラッシーカーボン(GC)電極上にPt- CeO_x 複合触媒を作製し、その触媒特性や表面構造等を評価した。

2. 実験

複合触媒の電解析出および電気化学測定は3電極系で行った。作用極にはGCディスク電極、補助電極には白金線、参照電極にはKCl飽和のAg|AgCl電極を用いた。電解析出はH型のセルを用い、0.1 M KNO_3 を支持電解質とした水溶液中に任意の濃度の K_2PtCl_6 と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を溶解させた電解液中で電位ステップ法により行った。比較のため、市販のPt/C、Pt-Ru/C触媒をNafion[®]溶液中に分散して作製したインクを約 $218 \mu\text{g cm}^{-2}$ の積載密度でGC電極上へキャストし、Pt/C/GCおよびPt-Ru/C/GC電極を作製した。これらの電極の特性を電気化学測定法、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。

3. 結果および考察

作製した電極を用いてORR活性をRDEにより評価した結果を図1に示した。還元電流の立ち上がり電位を比較すると、ORRはPt- CeO_x /GC電極においてPt/Cを凌ぎ最も優位に進行した。また、ORRにおけるメタノール耐性をRDEにより評価した結果を図2に示した。0.3-0.6 V付近に流れるMORに相当する反応電流が、Pt- CeO_x /GC電極においてはほとんど流れず、ORRが選択的に起こった。以上から、DMFCのカソード触媒の作製に本手法が有効であることが示された。

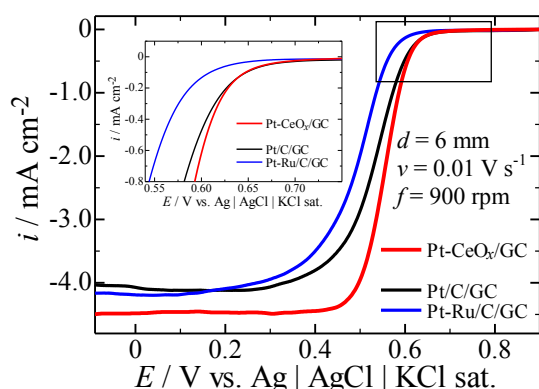


図1 O_2 飽和の0.1 M HClO_4 水溶液中における各電極のRDEボルタモグラム。

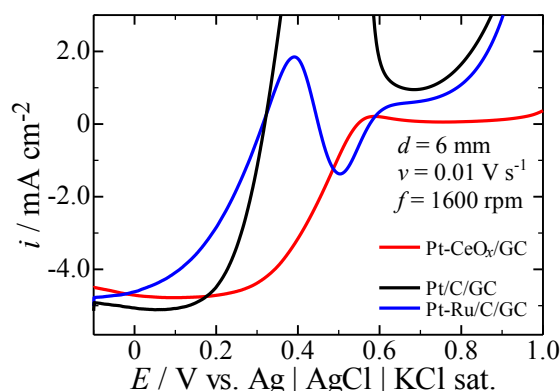


図2 O_2 飽和の0.1 M HClO_4 + 0.5 M CH_3OH 水溶液中における各電極のRDEボルタモグラム。

(1) A. Altamirano-Gutierrez, A. M. Fernandez, F. J. Rodriguez Varela, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38** 12657 (2013).

(2) Y. Kozu, S. Kawashima, F. Kitamura, *J. Solid State Electrochem.*, **17** 761 (2013).

酸化鉄ナノ構造体を用いたメタノールの気相光触媒分解過程の評価

○太田 貴洋¹, 野田 啓¹ (慶應大¹)

Evaluation of the gas phase photocatalytic decomposition process of methanol with iron oxide nanostructure
Takahiro Ohta¹ and Kei Noda¹ (Keio Univ.¹)

1. 目的

本発表では、可視光応答性を示す光触媒材料として酸化鉄 (III) (Fe_2O_3) に着目し、鉄箔の陽極酸化による酸化鉄ナノ構造体の構造制御を試みた。また、作製した酸化鉄ナノ構造体の構造・物性評価、並びに気相メタノールを用いた高真空下での光触媒反応過程の観察を実施した。これらの結果より、陽極酸化条件と形成される幾何学的形状との相関、並びに酸化鉄ナノ構造体における光触媒機能の可視光応答性やメタノールの気相光分解過程について、議論を行った。

2. 実験

試料作製時に用いた陽極酸化^{1,2}の条件は、以下の通りである。まず、電解液としてエチレングリコールにフッ化アンモニウム (NH_4F) と水を加えた溶液を使用した。 NH_4F と水の濃度、陽極酸化時の温度/電圧/時間の各パラメータを調整して酸化鉄ナノ構造体を作製した後、 400°C で 1 時間、大気下での熱処理を行った。引き続き、作製した試料に助触媒として白金 (Pt) を光電析法により担持させた後、試料を真空装置内に設置し、高真空状態 (10^{-7} Torr 以下) にした。その後、メタノールを試料表面上に導入し、試料表面へ可視光 (波長 400 nm~700 nm) を照射し、照射の有無に対する各気体の分圧の変化を四重極質量分析計 (QMS) を用いて観測した。なお、Pt の有無の影響についても調査を行った。

3. 結果および考察

異なる陽極酸化条件により図 1 に示すようなナノチューブアレイ構造 (FNT) やナノ多孔構造 (FNP) の作り分けに成功した。X 線回折測定の結果からいずれも Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合物であることが確認された。光触媒評価装置内にメタノール (分圧 3×10^{-7} Torr) を導入し、Pt を担持した FNT で測定を行った結果、図 2 に示すように可視光照射に伴う水素の分圧 (質量電荷比 $m/e=2$) の増加が確認された。その他に一酸化炭素 (CO , $m/e=28$) や水 (H_2O , $m/e=18$) の分圧の増加も確認された。また、Pt を担持した FNP の試料でも同様な結果が確認された。一方、Pt を担持させない場合や未処理の鉄箔に対しては、水素分圧の変化は検出されなかった。以上の結果から、Pt を担持させた酸化鉄ナノ構造体においてのみ、可視光照射に伴う光触媒作用により、メタノールの分解及びプロトンの還元による水素生成が生じたものと考えられる。

- (1) K. Xie, M. Guo, H. Huang, and Y. Liu, *Corros. Sci.* **88**, 66 (2014)
(2) S. Pervez, D. Kim, U. Farooq, A. Yaqub, J. Choi, Y. Lee, and C. Doh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 11219 (2014)

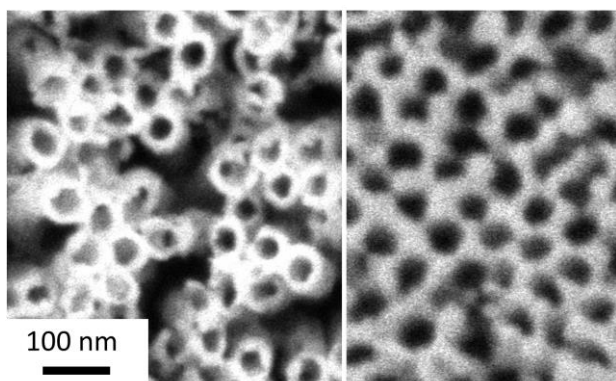


図 1. 陽極酸化により作製した FNT 表面 (左) と FNP 表面 (右) の走査型電子顕微鏡画像

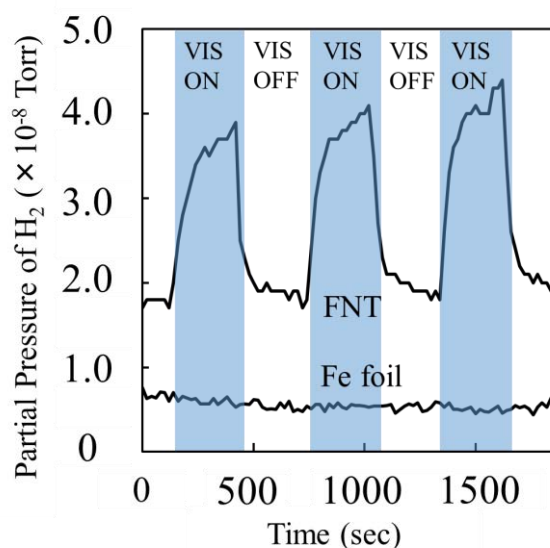


図 2. Pt 担持した FNT 試料表面における可視光照射下での水素生成検出結果

プロトン伝導体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ (RE : rare earth ion) の化学状態と導電・分光特性

○尾上 貴弘, 佐藤 翼, 丹羽 栄貴, 保坂 友美, 畠山 義清, 十代 健, 橋本 拓也 (日本大学)

Chemical State, Electrical Conductivity and Optical Property of (RE = rare earth ion) of $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$

Takahiro Onoe, Tsubasa Sato, Eiki Niwa, Tomomi Hosaka, Yoshikiyo Hatakeyama, Ken Judai,
Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

1. 目的

歪んだペロブスカイト構造をとる $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ (RE:希土類イオン)はプロトン伝導性を持つことが知られており、固体酸化物型燃料電池・水素センサーの電解質材料として期待されている。本物質のプロトン導電機構は4+のCeに3+のREが置換されることで酸素欠損が発生し、その欠損サイトにOHが入り込みプロトンがホッピング導電するとされている。そのため、酸素欠損発生に関与するREの化学状態及び導電性に関与する、RE置換によるペロブスカイト構造の歪みはREの最適化にあたって重要な情報となる。これまで我々はREがY, Sm, Eu, Ybの場合には置換量を増加させると室温での結晶系が斜方晶から単斜晶に変化するのに対し、Ndの場合には斜方晶を保ったままであることを明らかにした。その原因としてNdの価数が4+寄りをとっている可能性とNdがBaサイトに入るAサイトミキシングが起きている可能性を考察してきたが、詳細は不明である。本研究では、 $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ の紫外・可視拡散反射スペクトルを測定し、REによる電子状態の違いを調査した。

2. 実験

試料は BaCO_3 、 CeO_2 、 RE_2O_3 (RE:Y, Nd, Sm, Eu, Yb)を出発原料とし、ペッチーニ法を用いて合成した。試料が単相であること、および室温での結晶構造はX線回折測定で確認した。積分球付紫外可視分光光度計を用いて $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ (RE:Y, Nd, Sm, Eu, Yb: $x=0.0, 0.1, 0.2$)の単相粉末の拡散反射スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

REがY, Sm, Eu, Ybの $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ の結晶構造は、 $x=0.0, 0.1$ では空間群 $Pnma$ (No. 62)の斜方晶であった。 $x=0.2$ では特定のX線回折シグナルの分裂及び $2\theta \sim 91^\circ$ 付近のシグナルの変化が見られ、空間群 $P2_1/m$ (No. 11)の単斜晶であった。REがNdの試料は $x=0.0-0.2$ のいずれも空間群 $Pnma$ (No. 62)の斜方晶であった。

$x=0.1$ の紫外・可視拡散反射スペクトルの横軸を光エネルギーに変換したものをFig. 1に示す。 BaCeO_3 は3.8eVより高いエネルギーの光は吸収するが、低いエネルギーの光は反射する。これは BaCeO_3 はバンドギャップ E_g が3.8eV程度の絶縁体であることを示している。REがY, Sm, Eu, Ybでは BaCeO_3 より0.2eVほど E_g が下がったことに対応し、反射する光エネルギーが3.6eV以下となった。これは Y^{3+} の5s軌道のエネルギー準位及び Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} の6s軌道のエネルギー準位が Ce^{4+} の6s軌道のエネルギー準位より0.2eV程度しか低下していないためと考えられる。REがNdの場合、 E_g が1.9eV程度に低下し可視光をほとんど吸収、試料が黒色を呈することに対応している。 E_g の低下の原因として(1) Ba^{2+} のサイトに Nd^{3+} が部分置換する、いわゆるAサイトミキシングにより発生したドナー準位から伝導帯への励起が観測されたこと、もしくは(2) Ndが4+になることにより6s軌道のエネルギー準位が低下し、伝導帯のエネルギーレベルも低下したことが考えられる。後者は価数が高くなると、Ndの2p軌道のエネルギー準位が下がることが観測された、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ のX線吸収測定の結果と定性的に対応している。しかしながら、どちらが E_g の低下の主要原因かを確定するには、さらに検討が必要である。

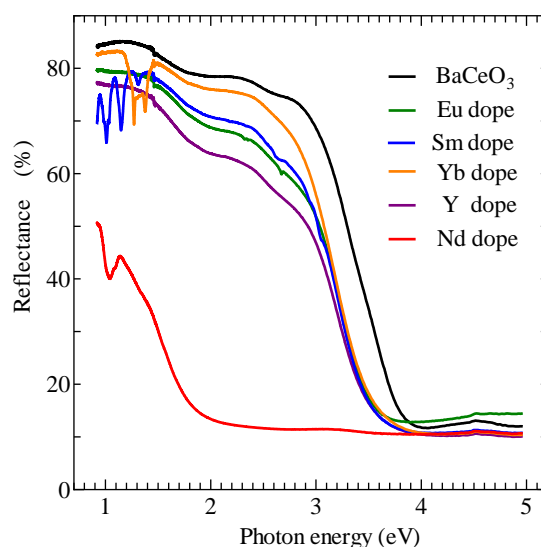


Fig. 1 Diffuse reflectance spectra of $\text{BaCe}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (RE:Y, Nd, Sm, Eu, Yb)

CMOS 型電気化学デバイスを用いた 神経細胞塊から放出される神経伝達物質のイメージング

○阿部博弥¹, 伊野浩介¹, Li Chen-Zhong^{2,3}, 菅野祐介¹, 井上久美¹, 國方亮太⁴, 須田篤史⁴, 松平昌昭⁵, 高橋康史³, 珠玖仁¹, 末永智一^{1,3} (東北大院・環境¹, Florida International University², 東北大 WPI-AIMR³, 日本航空電子工業(株)⁴, 東北大 μ SIC⁵)

Imaging of Neurotransmitter from Three-dimensional cultured PC12 using A CMOS-based amperometric device
Hiroya Abe¹, Kosuke Ino¹, Chen-Zhong Li^{2,3}, Kumi Y. Inoue¹, Ryota Kunikata⁴, Atsushi Suda⁴, Masahki Matsudaira⁵, Yasufumi Takahashi³, Hitoshi Shiku³ and Tomokazu Matsue³ (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.¹, Florida International Univ.², WPI-AIMR, Tohoku Univ.³, Japan Aviation Electronics Industry, Ltd.⁴ and Micro System Integration Center, Tohoku Univ.⁵)

1. 目的

神経細胞から放出される神経伝達物質の1つであるドーパミンの放出量は、アルツハイマー病や、パーキンソン病といった神経変性疾患と深く関わっていることが知られている。脳スライスのような組織から放出されるドーパミン放出量をイメージングするためには、多点同時検出可能な新規電気化学デバイスが求められている。当研究室では大規模集積回路 (LSI) 上に 400 個の測定用電極を有する高感度測定用デバイス“Bio-LSI”を開発し、これを用いて胚性幹細胞 (ES 細胞) における 3 次元組織体 (スフェロイド) の呼吸活性や酵素活性のイメージング・評価することに成功している。¹ 本研究では、神経細胞モデルとして知られているラット副腎髄質由来褐色細胞腫 (PC12) のスフェロイドを作製し、これらのドーパミンの放出量を Bio-LSI を用いて評価することを目的とした。

2. 実験

直径 600 μ m 程度の PC12 のスフェロイドをハンギングドロップ法を用いて作製し、6 日間培養した。作製した PC12 スフェロイドを高濃度 KCl 溶液で満たされた Bio-LSI 上に配置することで、ドーパミンの放出を誘導した。Bio-LSI の全ての電極に +0.6 V vs. Ag/AgCl を印加することで、放出されたドーパミンを酸化し、イメージングが可能になる。さらに、アルツハイマー病治療薬である L-DOPA を含んだ培地で 1 時間処理したスフェロイドのドーパミン放出量を比較することで、L-DOPA の薬剤評価を行った。

3. 結果および考察

図 1A に高濃度 KCl 溶液で満たされた Bio-LSI 上に配置された PC12 スフェロイドの顕微鏡写真を示す。図 1B に Bio-LSI 上で酸化されたドーパミンの電気化学イメージを示す。PC12 スフェロイド近傍の電流値が上昇していることが確認できる。この結果から、高濃度 KCl 溶液で刺激することによって PC12 スフェロイドからドーパミンの放出が誘導された事が示唆された。さらに、図 1A と 1B の位置がよく一致していることから、PC12 スフェロイドのイメージングに成功したと言える。L-DOPA の薬剤評価の結果を図 2 に示す。L-DOPA で処理した PC12 スフェロイドでは、処理していないものと比較して高いドーパミン放出量が確認された。これは、ドーパミンの前駆体である L-DOPA が取り込まれ、酵素反応によりドーパミンが生成し、PC12 のドーパミン含有量が上昇したためだと考えられる。このデバイスを用いることによって、アルツハイマー疾患の細胞のドーパミン放出量を評価することや、脳スライスのマッピングなどへの応用に期待される。

(1) M. Şen *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 18, 12-18 (2013)

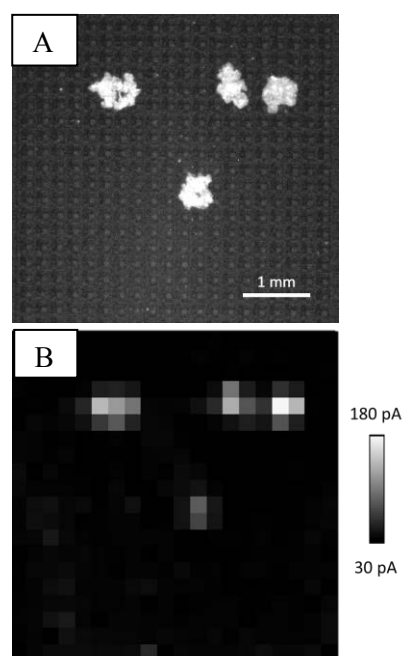


図 1. Bio-LSI 上の PC12 スフェロイド (A) と電気化学イメージ (B)

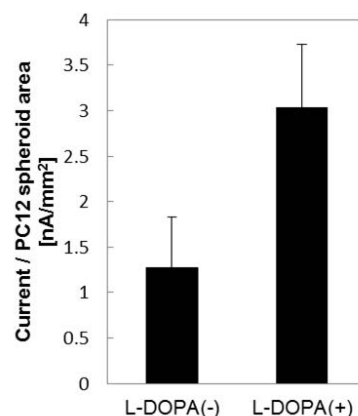


図 2. L-DOPA の薬剤評価

竹繊維を用いる固体高分子形燃料電池用ガス拡散層の作製

○三好晴果, 衣本太郎, 松村卓也, 松岡美紀, 津村朋樹, 豊田昌宏 (大分大工)

Application of Bamboo Fiber to Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell
Haruka Miyoshi, Taro Kinumoto, Takuya Matsumura, Miki Matsuoka,
 Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

1. 目的

竹は炭素固定化能の高い持続可能天然資源である一方, “竹害” と称される環境問題の原因となっている. 本研究では, 竹の繊維質構造に着目し, 竹繊維をシート状に成型, 炭素化し, 炭素繊維の代替として固体高分子形燃料電池(PEFC)のガス拡散層(GDL)に活用する研究を進めてきた^{1,2}. 本発表では, 竹繊維シートの炭素化に対する Ni 触媒添加の影響と PVA 添加シートの炭素化挙動および試作した GDL を用いた PEFC 単セルの発電性能について発表する.

2. 実験

竹繊維シートは既報により作製した². Ni 触媒添加の場合, 酢酸ニッケル水溶液をニッケル量が 1wt%, また PVA 添加の場合, PVA(重合度 500)を竹繊維シートに対して 50wt% 含浸させ, 乾燥後, アルゴン雰囲気下, 任意の温度で 3 時間炭素化处理した. 形態を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM), 結晶性を X 線回折 (XRD) と顕微レーザーラマン分光法 (Raman), 膜厚方向と面内の導電率をそれぞれ圧密伝導度測定と四探針法で測定した. さらに炭素化後の種々の竹繊維シートに, 市販の燃料電池用白金担持カーボン触媒を積載させ, Nafion117 膜を電解質として, 電極面積 1 cm² の PEFC 単セルを組み, 加湿した水素と酸素を供給して, 80°C で発電試験を行った.

3. 結果および考察

Figure 1 に炭素化後の竹繊維シートの XRD パターンを示す. 全てにおいて $2\theta = 26^\circ$ 付近に C の 002 回折線が確認された. Ni 触媒添加(1000°C 炭素化)で, 回折線は無添加(3000°C 炭素化)よりシャープになり, 炭素化の促進が確認された. また, 触媒由来の Ni の回折線も確認された. Fig. 2 に Raman スペクトルから見積もられた黒鉛化度の指標である I_D/I_G と導電率を示す. 導電率は, Ni 触媒添加で 450 S cm⁻¹, PVA 添加で 850 S cm⁻¹ であり, PVA 添加の方が導電率向上に効果があった.

Figure 3 に, 市販のカーボンペーパー(CP)と炭素化後の各竹繊維シートを用いた PEFC 発電試験の結果を示す. 300 mA cm⁻² での出力は, 無添加に比べ, PVA を添加させることで向上することが確認された.

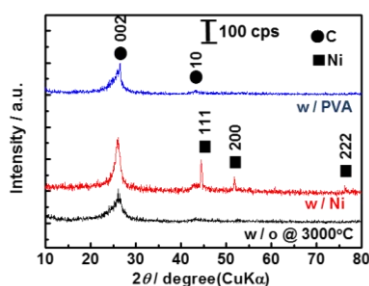


Fig.1 XRD patterns of carbonaceous sheets w/o and w/ PVA or Ni.

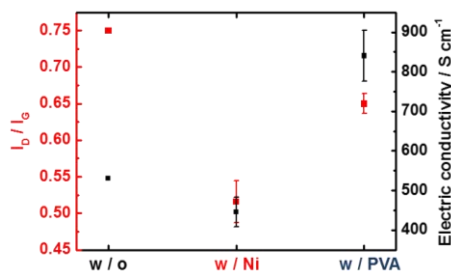


Fig. 2 The electric conductivity and I_D/I_G for carbonaceous fiber sheet.

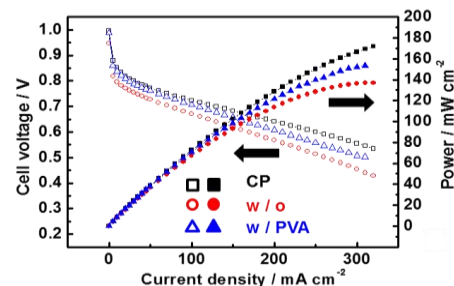


Fig. 3 PEFC operation test results.

謝辞

本研究は環境省平成 24 年度環境研究総合推進費補助金と大分大学ベンチャービジネス支援プログラムにより実施された. また, 竹の物理的处理とサンプル提供にご協力頂いた株式会社シルバーロイ販売に謝意を表します.

参考文献

- (1) T. Kinumoto, T. Matsumura, M. Matsuoka, T. Tsumura and M. Toyoda, *ECS Trans.*, **58**, 155 (2014).
- (2) 松村ほか, 電気化学会第 81 回大会要旨集, PS13 (2014) p.433.

簡易燃焼合成したチタン酸窒化物担持カーボン触媒の活性向上に関する研究

○安藤優大, 千坂光陽 (弘前大)

Oxygen Reduction Reaction Activity Enhancement of Carbon-Supported Titanium Oxynitride Catalyst Synthesized Using a Facile Combustion Method

Yuta Ando and Mitsuharu Chisaka (Hirosaki Univ.)

1. 目的

各種酸化物系酸素還元触媒の中でも、酸化チタン系触媒は資源量が豊富であるため注目されている。酸性雰囲気での固体高分子形燃料電池カソード用触媒としての報告は、還元雰囲気中で熱処理した酸化チタンプレートに酸素還元活性を見出した Kim らの論文¹が端緒である。未だその表面で反応が進行しているサイト（活性点）は解明されていないものの、酸化チタンの酸素原子を窒素原子で置換すると活性が向上することから、その後アンモニアガス窒化法^{2,3}、水熱合成法⁴などが検討されてきた。近年著者らはより短時間で合成コストが低い簡易燃焼法⁵を応用し、チタン酸窒化物担持カーボン触媒($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-C}$)を合成した⁶。ナノメートルオーダーの TiO_xN_y 粒子を汎用のカーボンブラックに担持することには成功したが、Wu ら⁵の合成条件下では TiO_2 相における酸素サイトへの窒素原子の置換導入量を十分に制御できなかった。

本研究では窒素原子の置換導入量を制御することを目的に、出発原料の質量比や熱処理温度・時間が酸素還元活性に与える影響を解明した。

2. 実験

フッ化チタン(TiF_4 , Sigma-Aldrich Co.)、尿素($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, 和光純薬)と硝酸中で還流したカーボンブラック(C, Vulcan XC-72, Cabot Co.)を数時間、テフロン製ビーカーを用いて水中で加熱しながら攪拌した。 TiO_xN_y の組成が $x=2/y=0$ 即ち TiO_2 を仮定した場合に、 $\text{C}:\text{TiO}_x\text{N}_y:(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}=1:1:r$ の質量比となるように調製した。炭素フリーの TiO_xN_y 光触媒を合成した文献⁵では r 値は 188 で、著者らの先行研究⁶でも同じ値を利用した。本研究ではこれをパラメータ($r=30, 100, 188$)とした。得られた前駆体を 107°C で一晩乾燥したのち、 $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ で 1-4 時間、窒素流通下(100 sccm)の石英管状炉内で加熱した。多量の尿素を用いるため、副生成物が析出しても詰まらぬように炉の出入口を設計した。透過型電子顕微鏡、X 線光電子分光(XPS)法、X 線回折(XRD)法ならびにラマン分光法を用いて形態、化学結合状態、バルクならびに表面の結晶構造を評価した。既報⁷と同条件で窒素または酸素雰囲気とした 0.1 mol dm^{-3} 硫酸中における回転リングーディスク電極ボルタモグラムを取得し、活性と反応選択性を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に r 値が $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-C}$ 触媒の酸素還元活性に与える影響を示す。活性に対する r の最適値は 100 だった。XPS/ラマン分光分析結果より、このときルチル型 TiO_2 相における窒素原子の置換導入量も最大化した。“燃料”兼窒素源として尿素が働き、 r の増加により窒素の置換導入量が増加した一方、最適値を超過した際には前駆体中に尿素が均一分散せず導入量が低下したと考えられる。最高活性を示した触媒表面におけるチタン原子の価数は主として 4 であり、置換導入した窒素の電荷補償のため、活性点として考えられている酸素欠損²が生成したことが示唆された。反応選択性も r に対し活性と同様に依存し、その値が 100 の場合に最も四電子反応が進行した。

- (1) J. H. Kim *et al.*, *Electrochim. Acta*, **52**, 2492 (2007).
- (2) M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **88**, 697 (2013).
- (3) T. Kunitomo *et al.*, *J. Power Sources*, **273**, 136 (2015).
- (4) M. Chisaka *et al.*, *ChemElectroChem*, **1**, 544 (2014).
- (5) G. Wu *et al.*, *Nanotechnol.*, **21**, 085701 (2010).
- (6) Y. Ando *et al.*, *10th EMNT*, P063, (2014).
- (7) M. Chisaka *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20415 (2014).

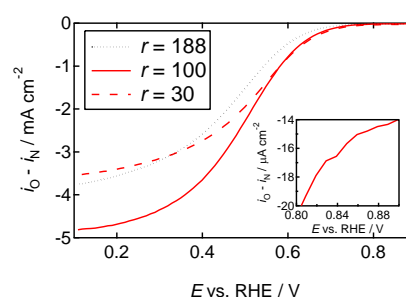


Fig. 1 RDE voltammograms of $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-C}$ for three different mass ratio of urea to TiO_2 , r . The pyrolysis temperature optimized for each of these were 900°C when $r = 30$ and 100 whereas 850°C when $r = 188$. Scans were performed at 5 mV s^{-1} with a rotation speed of 1500 rpm in $0.1\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$.

キノン系分子電極のレドックス反応に及ぼすカチオン種の影響

○川村祥太郎, 谷木良輔, 岡 伸人, 本間 格 (東北大)

Effects of cation species on the redox properties of quinone
Shotaro Kawamura, Ryosuke Taniki, Nobuto Oka, Itaru Honma (Tohoku Univ.)

1. 目的

Li 二次電池は高エネルギー密度な蓄電デバイスであり、小型電子機器やハイブリッド自動車などに用いられている。近年では更なる大容量化と低コスト化を図るため、キノン系分子電極を用いた研究が進められている。また、キノン材料は水系二次電池や Na 二次電池などにも応用され、様々なキャリアイオンとのレドックス反応が可能な電極材料である。しかし、カチオン種の違いがキノンのレドックス反応に及ぼす影響を系統立てて検討した報告例はほとんどない。本研究では 1 価カチオン種の違いが 9,10-Phenanthrenequinone (PQ) のレドックス反応に及ぼす影響を、電気化学実験と量子化学計算より評価した。

2. 実験

三極セルを用いて CV 測定を行い、各カチオン種と PQ とのレドックス反応を電気化学的に評価した。作用極には Pt 線 (1 mm 径) の片断面を反応面とした電極を用い、対極には活性炭ペーストを用いた。電解液には 0.5 M X^+TFSA^- ($X=H, Li, Na, K, Rb, Cs, EMI$) と 5 mM PQ が溶解した *N,N*-dimethylformamide (DMF) 溶液を用いた。測定条件は掃引速度 500-1 mV s⁻¹、3 サイクルで行った。測定後は電位をフェロセン基準に補正した。

また、Density Function Theory (DFT) 計算より、PQ および XPQ、X₂PQ の零点エネルギーを算出し、各系におけるレドックス平衡電位の相対比較を行った。計算には Gaussian09 を用いて ub3lyp/6-31G(d,p) で行った。

3. 結果および考察

PQ-X ($X=Li, Na, K$) 系の CV 曲線を Fig.1 に示した。レドックス対に対応する電流のピークが二つ現れたことから、段階的な二電子レドックス反応であることが予想される。一電子目のレドックス対における半波電位 $E_{1(CV)} [(E_{pc1} + E_{pa1})/2]$ は、PQ-Li, Na, K 系でそれぞれ -0.84, -0.89, -0.93 V (vs. Fc⁺/Fc) であり、イオン半径の小さなカチオンほど $E_{1(CV)}$ が高電位であった。この電位のシフトを量子化学計算により説明することを試みた。

DFT 計算で各化学種の零点エネルギーを算出し、 $PQ + e^- + X^+ \rightleftharpoons XPQ$ の酸化体側と還元体側の自由エネルギー曲線を Fig.2 に示した。ある還元状態における電位 E_0 [V] の PQ-X 系について、還元体側は酸化体側より ΔG_X [eV] だけ低くなり、 $\Delta G_{Li} = -4.72$, $\Delta G_{Na} = -4.46$, $\Delta G_K = -4.22$ eV となった。 $\Delta G_X = -nFE_X$ を用いて PQ-X 系が平衡状態となるための電位 $E_X (=E_0 + \alpha_X)$ [V] を見積もった結果、 $E_{Li} = E_0 + 4.72$, $E_{Na} = E_0 + 4.46$, $E_K = E_0 + 4.22$ [V] となり、イオン半径が小さいほど平衡電位が高くなることがわかった。PQ へのカチオン配位による安定化効果はイオン間相互作用が寄与していることから、イオン半径が小さいほどその効果は大きくなる。そのため、平衡電位 E_X はイオン半径の序列に従ったものと考えられる。

以上より、イオン半径とレドックス電位との相関関係が CV 測定と DFT 計算の両方で示された。この結果は、カチオンとキノン系分子との結合距離およびエネルギー的な安定性がレドックス電位に寄与することを示し、キノン系分子電極を用いた二次電池におけるレドックス反応を解明する道筋を見出すものとなった。

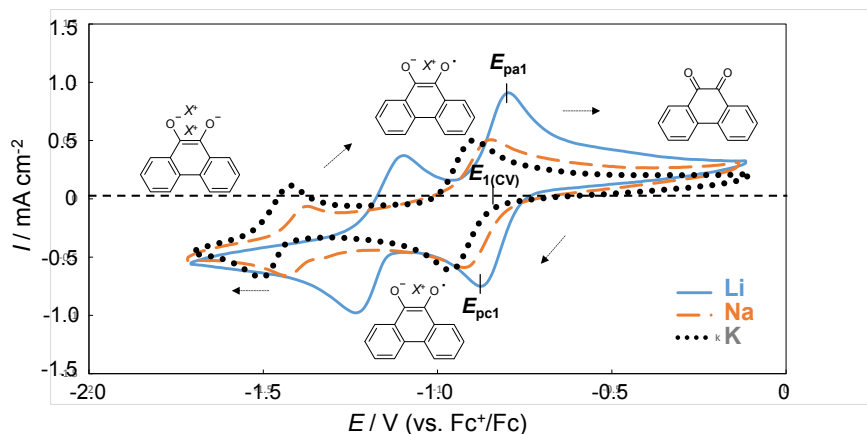


Fig.1 PQ-X 系の CV 曲線 (2nd cycle, 100 mV s⁻¹)

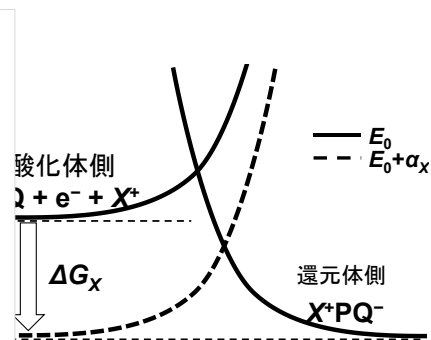


Fig.2 還元状態における PQ-X 系の反応座標

Ni 含有メソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボン電極の調製

○中尾太一, 三木俊宏, 黒田直人, 稲垣怜史, 窪田好浩 (横浜国大)

Preparation of ordered mesoporous carbon electrode as a replica of Ni-containing ordered mesoporous silica
Taichi Nakao, Toshihiro Miki, Naoto Kuroda, Satoshi Inagaki, and Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

1. 目的

規則性メソポーラスカーボンは規則性メソポーラスシリカを鋳型として調製され, 高い比表面積を有する. 我々はメソポーラスカーボンを電気二重層キャパシタ (EDLC) の電極として適用してきた¹. 既往の研究よりグラファイトの端面 ($50\sim70\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) は基底面 ($3\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) より大きな充放電容量を示すことが報告されている². そこで金属触媒作用によるメソポーラスカーボンの partial graphitization により EDLC の高容量化を試みている³. 本研究では, 異なる量の Ni 触媒を含有させたメソポーラスシリカ MCM-48 を用い, 炭化温度を変化させメソポーラスカーボン CMK-1 を調製し, その EDLC 容量を検討した.

2. 実験

鋳型となるメソポーラスシリカ MCM-48 の調製時に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し, $[\text{Ni}]\text{-MCM-48-}(x)$ を得た (x : Ni 量 [$\text{mmol-Ni (g-SiO}_2\text{)}^{-1}$]). これらの MCM-48 にシュウ酸のフルフリルアルコール溶液を炭素源として浸み込ませ, 90°C で 3 日間重合した. その後, 減圧条件下で $600\sim1000^\circ\text{C}$ で炭化処理を行った. 次いでフッ酸を用いて MCM-48 鋳型を除去し, $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(x)\text{-}y$ を得た (y : 炭化処理温度 $^\circ\text{C}$). 比較のため Ni 触媒なしでも CMK-1 を調製した. 得られた CMK-1 の周期構造, 結晶構造, 細孔構造などを評価した. 調製した各々の CMK-1 に導電助剤としてアセチレンブラック, 粘結剤として polyvinylidene difluoride を $85:5:10$ の重量比で混合し, アルミ箔に塗布後, 円形に成型した. 対極を活性炭, 参照極を Ag, 電解液を Et_4NBF_4 の propylene carbonate 溶液 (1 mol kg^{-1}) とした. 電位範囲 $-1.0\sim+1.0\text{ V vs. Ag/Ag}^+$ で定電流充放電試験を行い, EDLC 容量を算出した.

3. 結果および考察

粉末 X 線回折より, 調製した炭素材料のいずれでも $1a\bar{3}d$ 構造に由来する回折ピークが得られており, MCM-48 の構造を転写した規則性メソポーラスカーボン CMK-1 が得られていることを確認した. また, 調製条件によらず均一な細孔径 ($2\sim4\text{ nm}$) を有していた. $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(x)\text{-}y$ の比表面積・細孔容積と面積比 EDLC 容量を Table 1 に示す. また 700°C で炭化した CMK-1 の重量比 EDLC 容量のサイクル特性を Fig. 1 に示す. 電流密度 2 A g^{-1} では, $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}700$ の重量比容量は約 72 F g^{-1} であったが, $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0)\text{-}700$ では約 8 F g^{-1} と非常に低い値であった. カーボンレプリカ調製過程で Ni の触媒作用により 700°C でも炭化が十分に起こったために $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}700$ では高い EDLC 容量を示したと推測している. さらに注目すべき点は, $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}1000$ では $5.54\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ と他の CMK-1 では達成していない高い面積比 EDLC 容量が得られたことである. これは Ni 触媒により partial graphitization が起こり, 単位面積あたりの電解質イオンの吸着量が増大したためと考えている.

参考文献

- (1) S. Inagaki *et al.*, *Chem Lett.*, **38**, 918 (2009).
- (2) J.P. Randin *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 711 (1971).
- (3) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136, (2013).

Table 1 Textural and electrochemical properties of $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}$

Sample	BET surface area / $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Micropore volume ^a / $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	Mesopore volume ^a / $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	Specific capacitance ^b / $\mu\text{F cm}^{-2}$
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0)\text{-}600$	1682	0.26	0.71	0.01
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0)\text{-}700$	2193	0.24	0.99	1.21
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0)\text{-}800$	2152	0.26	0.91	5.06
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0)\text{-}900$	2194	0.29	0.87	4.96
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0)\text{-}1000$	2225	0.29	0.83	4.79
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}600$	1872	0.31	0.75	0.19
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}700$	2153	0.24	0.97	4.53
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}800$	2371	0.27	1.07	4.97
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}900$	2393	0.27	1.04	4.88
$\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(0.36)\text{-}1000$	1807	0.23	1.04	5.54

^a Micropore and mesopore volumes were estimated by using the NLDFT method.

^b Current density: 0.5 A g^{-1} .

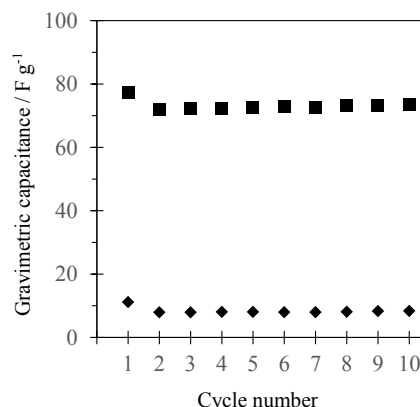


Fig. 1 Typical gravimetric capacitances of $\text{CMK-1}_{[\text{Ni}]}(x)\text{-}700$ at 2.0 A g^{-1} of the current density. \blacklozenge , $x=0$; \blacksquare , $x=0.36$.

電気化学的細胞脱離を用いた 3D 肝臓類似組織の構築

○大崎達哉^{1,2}, 武部貴則³, 福田淳二² (筑波大¹, 横国大², 横浜市大³)

Engineering vascularized liver-like tissues with iPS-derived hepatic endoderm spheroids
Tatsuya Osaki,^{1,2} Takanori Takebe,³ and Junji Fukuda² (Tsukuba Univ.,¹ Yokohama National Univ.,² Yokohama City Univ.,³)

1. 目的

再生医療の本格的な実現に向けて、肝臓や腎臓などの立体的な移植組織の構築が急務であるが、それには、組織内部にまで酸素や栄養素を供給できる血管網構造を作製する技術が必要不可欠である。そこで本研究では、電気化学的な手法を用いて送液可能な血管様構造の作製方法を確立し、この技術に応用することによって肝臓類似組織の構築に取り組んだ。

2. 実験

血管構造の作製には、独自の細胞脱離技術を利用した。これは金-チオール結合により吸着させたオリゴペプチド層を介して細胞を接着させ、電位印加によってこのオリゴペプチド層を還元脱離させることで、細胞も培養表面から脱離させる手法である。この原理を、金薄膜をコートした直径約 600 μm のニードルに応用することで血管類似構造を作製した。すなわち、オリゴペプチド層を介してヒト血管内皮細胞 (HUVEC) を付着させたニードル 2 本を、アクリルチャンバー内で 500 μm の間隔で配置した。そして、光架橋性を付与したゼラチンゲルでチャンバー内を満たしてゲル化させ、ニードル表面から電気化学的に細胞を脱離させゲル側に転写した。さらに、ゲル内にあらかじめ血管内皮細胞、間葉系幹細胞、人工多能性幹細胞(iPSC)から誘導した肝細胞スフェロイドを包埋し培養した。このようにして血管構造近傍に肝臓細胞を配置し、分化誘導を行いながら肝臓類似構造を作製し送液培養を行った(Fig.1A)。

このようにして血管構造近傍に肝臓細胞を配置し、分化誘導を行いながら肝臓類似構造を作製し送液培養を行った(Fig.1A)。

3. 結果および考察

iPS-HE スフェロイドは培養から約 5 日で直径約 100-150 μm のスフェロイドを形成し 10 日前後でアルブミンの分泌を開始した(Fig.1B)。これを血管内皮細胞、間葉系幹細胞とともにゲルに包埋し、電位印加後に金ニードルを引き抜くことで、ゼラチン内に内表面が HUVEC に覆われた血管様構造を作製した(Fig.1C)。培養から 3-5 日ほどで、血管内皮細胞はゼラチンゲル中で内皮ネットワークを形成した(Fig.1D)。この構造は管腔構造になっており、直径 1 μm のビーズが管腔構造の中を通ることを確認している。またゼラチンゲル中に包埋した肝スフェロイドは培養とともにアルブミン活性とアンモニア除去能の上昇が見られた。これらは血管内皮細胞と間葉系幹細胞との細胞間相互作用によって引き起こされたものであると考えられる。mRNA の遺伝子発現解析でも、培養するにつれて RBP4 や αAT などの成熟肝マーカーの発現量も上昇した。この手法は、血管網を有する肝組織の作製において非常に有望なアプローチと考えられる。

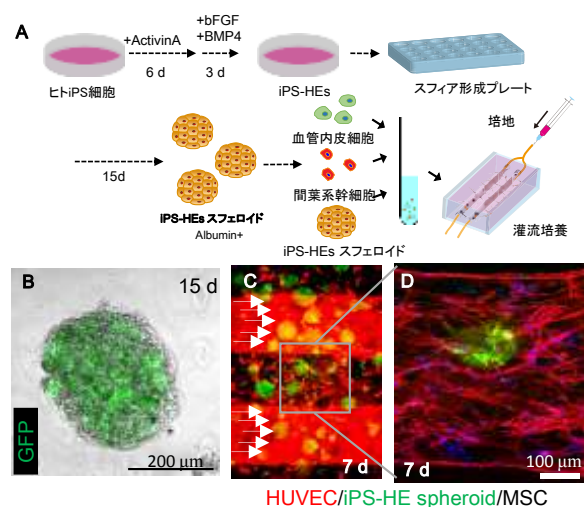


Fig. 1 (A) Procedure of fabrication of liver-like tissues (B) iPS derived hepatic endoderm spheroids. (C) Perfusible macrovasculatures and iPS HE spheroids (D) Endothelial networks of HUVECs and functional liver spheroids.

ポリアクリロニトリル多孔体／バクテリアセルロース複合材料の創成と EDLC 用電極への応用

○土橋 歩実¹, 沈 炫希¹, 松田 昂大¹, 朝野 泰介¹, 桑畑 進¹, 丸山 純², 宇山 浩¹
(阪大院工¹, 阪市工研²)

Preparaion of Polyacrylonitrile Monolith/ Bacterial Cellulose Composite and Its Application for Electrode of EDLC
Ayumi Dobashi,¹ Hyunhee Shim,¹ Takahiro Matsuta,¹ Taisuke Asano,¹ Susumu Kuwabata,¹ Jun Maruyama²
and Hiroshi Uyama¹ (Osaka Univ.¹ and Osaka Municipal Technical Research Inst.²)

1. 目的

電極表面で電荷を蓄える電気二重層キャパシタ (EDLC) において、電極材の表面積は重要な要素であり、比表面積の大きな活性炭が一般に利用されている。ポリアクリロニトリル (PAN) 多孔体を原料とした活性炭は、比表面積が大きく、EDLC 用電極材料として高い潜在性を有すると考えられる⁽¹⁾。しかし、一般に活性炭を電極に用いる際、炭素微細粒子または微細繊維からなる導電助剤の添加が必要である。バクテリアセルロース (BC) ゲルは、微生物が産出するセルロースナノファイバーが三次元ネットワーク構造を形成したハイドロゲルであり、BC を炭化することでカーボンナノファイバーが得られる⁽²⁾。そこで本研究では、BC ゲルのネットワーク構造中に PAN 多孔体を作製 (BC-PAN) することで、PAN 多孔体部が活性炭の比表面積を大きくするとともに、BC ナノファイバーが導電パスの向上に寄与する活性炭を設計・作製し、BC-PAN 活性炭の EDLC 用電極への応用を検討した。

2. 実験

サンプル管中で BC ゲルを水/DMSO の混合溶媒に置換し、PAN を加えた。90°C で加熱することで PAN を溶解させ、一晩かけて BC ゲル内部に PAN 溶液を十分浸透させた。その後、溶液からゲルを取り出し、25°C で 2 時間静置することでゲル内の PAN を相分離させた。さらに水で置換し、凍結乾燥することで BC-PAN を得た。次に活性炭を作製する前処理として、BC-PAN を空气中で 230°C、5 時間焼成した。その後、CO₂/Ar 混合気体中 (25:75 vol%) で、1000°C、1 時間賦活し、BC-PAN 活性炭を得た。

3. 結果および考察

走査型電子顕微鏡像より、BC-PAN は BC ナノファイバーの三次元ネットワーク構造と PAN 多孔質構造が絡み合った構造であることがわかった。さらに、賦活後も BC-PAN の特異な構造は維持されていた (Fig. 1)。また、窒素吸脱着等温線より、BC-PAN 活性炭の BET 比表面積は 2110 cm²/g で、直径 2 nm 以下の細孔であるミクロ孔が多く存在していることがわかった。これは BC-PAN の三次元構造により、賦活が効率よく進行したためであると考えられる。BC-PAN 活性炭電極を用いて三極式セルを構成し (電解液 2 mol/L 硫酸水溶液)、サイクリックボルタンメトリーにより評価した。走査速度を変えて測定を行った結果、PAN 多孔体活性炭では走査速度を速くすると容量が減少したのに対し、BC-PAN 活性炭では高走査速度でも容量を比較的維持していた (Fig. 2)。これは、BC-PAN 活性炭の特異な構造に起因すると考えられ、表面積の大きな PAN 多孔体部が電気二重層面積を大きくし、PAN と絡み合った BC 由来のカーボンナノファイバーが導電パスの向上に寄与することで、良好な高速応答性を示したと考えられる。

今後、シート状の BC-PAN 活性炭を作製し、導電助剤一体型バインダーフリー活性炭電極への応用を検討する。

(1) K. Okada, et al., *Chem. Commun.* **47**, 7422 (2011)

(2) Zhen-Yu Wu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10 (2013) 2925

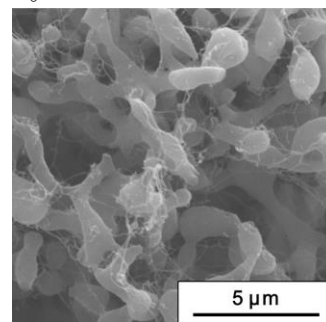


Fig.1 SEM image of BC-PAN activated carbon

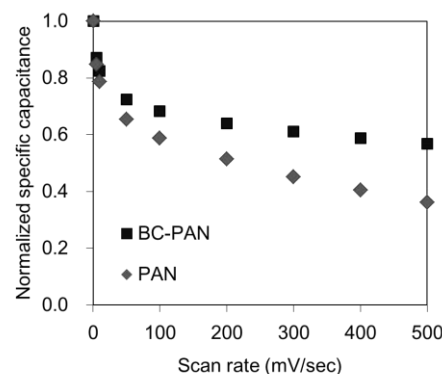


Fig. 2 Relationship between normalized specific capacitance and scan rate for BC-PAN and PAN activated carbon

ポリフェニレン膜の電解合成とその青色発光特性

○安藤拓海, 鈴木賢人, 吉井広人, 田嶋稔樹 (芝浦工大理工工)

Electrosynthesis of Polyphenylene Films and Their Blue Luminescence Properties
Takumi Ando, Kento Suzuki, Hiroto Yoshii and Toshiki Tajima (Shibaura Inst. of Tech.)

1. 目的

ポリフェニレンは代表的な高分子発光材料として知られており、ディスプレイに必要な不可欠な青色の発光を示すことから有機 EL 材料としての応用が期待されている。しかしながら、ポリフェニレンは不溶、不融性を有するため、化学重合法で得られる粉末状のポリフェニレンでは有機 EL 材料としての応用が困難である。一方、電解重合法は電極とモノマー間の電子移動をキーステップとし、電極表面で重合と成膜を同時に行うことができる。しかし、ベンゼンはその他の芳香族化合物と比較して酸化電位が高くその酸化状態が不安定であることから、強酸性条件下などの特殊な条件下でしか重合が進行しない。これに対し、我々は耐酸化性や低い求核性を有する 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) を電解溶媒として用いることで、比較的平滑なポリフェニレン膜の電解合成に成功した。¹ そこで本研究では、電解重合条件を検討することでより平滑な重合膜を合成するとともに、得られた重合膜の青色発光特性についてフォトルミネッセンス法により評価することを目的とした。

2. 実験

HFIP 中 (10 mL)、 Bu_4NBF_4 または Bu_4NPF_6 (0.1 M) を支持塩として、ベンゼン (0.1 M) の定電位重合 ($2.5 \text{ V vs Ag} | \text{Ag}^+$) を作用極、対極、参照極にそれぞれ ITO 電極 ($0.9 \times 5 \text{ cm}^2$)、白金電極 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)、 $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ 電極を用いて行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により重合膜の表面観察を行った。さらに、分光蛍光光度計により重合膜の蛍光スペクトルを測定した ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$)。

3. 結果および考察

HFIP を溶媒とし、支持塩として Bu_4NBF_4 、 Bu_4NPF_6 をそれぞれ用いて定電位重合を行ったところ、ポリフェニレンが膜状で析出した。そこで得られた重合膜の表面観察を行った (Fig. 1)。その結果、 Bu_4NBF_4 を支持塩として用いた場合にはスポンジ状の非常に粗雑な重合膜が得られたのに対し、 Bu_4NPF_6 を用いた場合には粒塊が存在するものの比較的平滑な重合膜が得られた。

次に分光蛍光光度計を用いて、得られた重合膜の蛍光スペクトルを測定した (Fig. 2)。その結果、いずれの支持塩を用いた場合も、青色発光領域である 430 nm および 450 nm 付近に 2 つの発光ピークを持つことが明らかとなった。さらに Bu_4NBF_4 を用いて得られたポリフェニレン膜は Bu_4NPF_6 を用いた膜と比べ、約 5 倍の蛍光強度を示すことが明らかとなった。

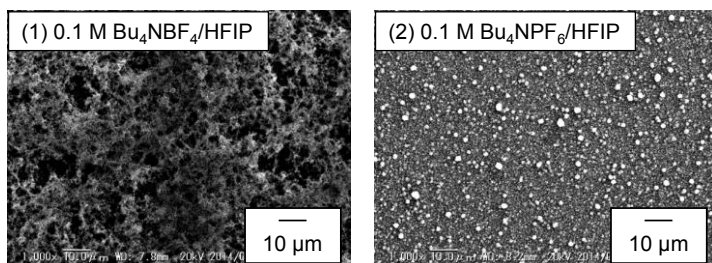


Fig. 1. SEM photographs of polyphenylene films polymerized in (1) 0.1 M Bu_4NBF_4 /HFIP, and (2) 0.1 M Bu_4NPF_6 /HFIP.

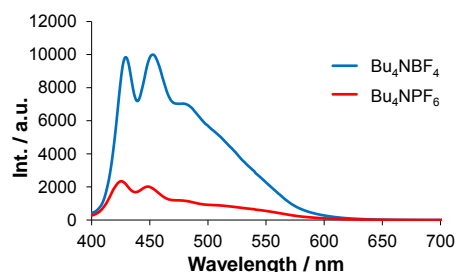


Fig. 2. The luminescence spectra of polyphenylene films.

謝辞

ポリフェニレン膜の蛍光スペクトルや量子収率の測定は、日本分光株式会社のご指導、ご協力のもとに行われたものであり、厚く御礼申し上げます。

(1) 安藤拓海, 吉井広人, 田嶋稔樹, 日本化学会第 94 春季年会講演予稿集, 2B2-18 (2014).

スピネル型 MgCo_2O_4 の合成と結晶構造・電極特性○手島 史裕¹, 石田 直哉¹, 北村 尚斗¹, 井手本 康¹ (東理大¹)Synthesis, crystal structure and electrode properties of spinel-type MgCo_2O_4
Fumihiro Tejima, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 緒言

近年、リチウムイオン電池よりも大容量化が期待されるマグネシウム二次電池の研究が行われている。 Mg は空气中で比較的安全な金属であり低い標準電極電位 (-2.36V v.s. SHE) を持つため負極として用いた場合に高エネルギー密度が期待でき、かつ高い安全性も期待できる¹。しかし Mg^{2+} は電荷密度が高く、正極中での固体内拡散や電解液中への溶解・析出が困難であり、マグネシウム二次電池の作動報告は少ない²。その中でも材料候補として三次元のイオン拡散性を持つスピネル型構造が着目され、 Co の高い電子伝導性を有する MgCo_2O_4 の研究が行われている。しかしこの系は合成が困難であり、これまでの報告では逆共沈法で合成された試料で、低い結晶性と Mg/Co カチオンミキシングを有する MgCo_2O_4 が合成されているものの、良好な電池特性は確認されていない^{1,3}。本研究はスピネル型構造の MgCo_2O_4 をマグネシウム二次電池正極材料として活用することを目的として、合成法の検討と結晶・電子構造、電池特性の解析及び評価を行った。合成された MgCo_2O_4 について、放射光 X 線を用いた Rietveld 解析より平均構造を、最大エントロピー法(MEM)により電子密度分布を算出して、結晶構造と電池特性の関係を検討した。

2. 実験

MgCo_2O_4 は逆共沈法、水熱法、イオン交換法で合成した。水熱法では溶液の pH を調整(pH=10.0, 10.5, 11.0)して、それぞれ 200°C , 36h で加熱した。試料の同定のため粉末 X 線回折と金属組成分析を行い、TEM, FE-SEM で結晶格子、粒子形態の評価及び元素分析を行なった。電気化学特性は、HS セルを用いた充放電試験(0~3.5V vs. Mg/Mg^{2+} , 負極: 金属 Mg , セパレーター: ポリプロピレン, 電解液: 0.5mol/l $\text{Mg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2/\text{AN}$)で評価した。粉末試料について放射光 X 線回折(BL02B2, SPring-8)を測定し Rietveld 法による平均構造解析を行なった。平均構造解析の結果より MEM (Dysnomia)を用いて電子密度分布を求め、各サイトの原子間の結合性を検討した。また放射光 X 線吸収分光法(BL14B2, SPring-8) により、水熱法で合成した各試料の価数の変化と局所構造について検討した。

3. 結果および考察

合成した $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ について、粉末 X 線回折よりいずれの試料も主要なピークは $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ のスピネル型構造($Fd-3m$)で帰属できた。水熱合成した試料については第二相である $\text{MgO}(Fm-3m)$ が若干確認され、また主相の回折ピークがシャープであることから比較的高い結晶性を持つと考えられる(Fig. 1)。水熱合成した試料について金属組成分析を行った結果、pH = 10.0 では、 $\text{Co}/\text{Mg} \approx 6.7$ となり、pH = 10.5~11.0 では $\text{Co}/\text{Mg} \approx 2.0$ となり、pH により組成を制御できることが分かった。放射光 X 線を用いた Rietveld 解析結果から、逆共沈法と水熱法で合成された試料ではいずれも Mg/Co カチオンミキシングが確認された。また MEM より逆共沈法で合成した試料では、 $8a(\text{Mg}, \text{Co})$ - $32e(\text{O})$ 間の共有結合性がみられ、カチオンミキシングした試料では Mg の固体内拡散が困難なことが予測された。逆共沈法で合成した試料について充放電試験を行なった結果、 60°C と 150°C の測定ではそれぞれ 113mAh/g と 280mAh/g (充電終止電位 0.5V vs. Mg/Mg^{2+})の初期放電容量を示して、測定温度が高温になるほど高容量を示す傾向が得られた。これは高温になるに従い Mg イオンの拡散がより容易に進行した為であると考えられる。放射光 X 線吸収分光法の結果、水熱合成した試料は Mg 組成の増加に伴い Co の価数が 3 価に近づく傾向がみられ、 MgO が副相として若干存在するが、 Mg がスピネル構造に固溶された事を示唆した。

謝辞 本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。

(1) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764-11772 (2011).

(2) E. Levi, M. D. Levi, O. Chasid and D. Aurbach, *J. Electrochem.*, **22**, 13-19 (2009).

(3) 森昌史, 中村馨, 公益社団法人日本セラミックス協会 第 26 回シンポジウム講演予稿集, 1PK16 (2013).

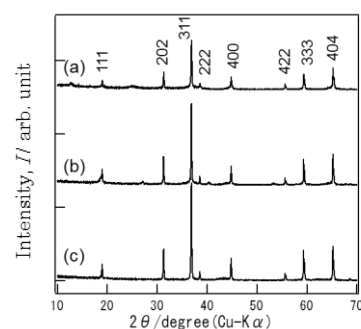


Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ prepared by hydrothermal synthesis: (a) pH = 10.0, (b) pH = 10.5 and (c) pH = 11.0.

酸化鉄担持カーボンを用いた鉄/空気電池の充放電特性評価

○前田康孝¹・坂本尚敏²・林和志²・河村剛¹・武藤浩行¹・松田厚範¹（豊橋技科大¹，神戸製鋼所²）

Evaluation of charge-discharge properties for iron-air battery with Fe₃O₄-supported carbon

Y. Maeda¹, H. Sakamoto², K. Hayashi², G. Kawamura¹, H. Muto¹, A. Matsuda¹
(Toyohashi University of Technology¹, Kobe Steel, Ltd.²)

1. 目的

正極活物質として空気中の酸素を利用することで高いエネルギー密度を実現することが可能な金属/空気電池が、次世代電池として注目を集めている。負極活物質に鉄を用いる鉄/空気電池では、デンドライトが形成されず、二次電池への応用が期待されている。一般的に電解質には水酸化カリウム水溶液が用いられるが、鉄の水素過電圧が低いため、負極の水素発生が容量低下の原因とされている。しかし高い充電電流密度では、水素発生が抑制されると報告されている^[1]。我々はこれまでに、高い水酸化物イオン伝導性を有する KOH-ZrO₂ 系電解質をゾルゲル法で作製し、全固体型鉄/空気電池への応用を検討してきた^[2]。本研究では、溶液型鉄/空気電池の充電密度依存性を検討し、全固体型鉄/空気電池との比較を行った。

2. 実験

硝酸鉄のエタノール溶液に担体となるケッチェンブラック(KB)を加え、窒素雰囲気下において450°Cで熱処理することで、酸化鉄ナノ粒子を還元析出させたカーボン粒子を作製した。8M水酸化カリウム水溶液中での酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーより観測した。カーボンの酸化鉄担持量は、空气中950°Cで熱処理した際の残留物質の重量より算出した。鉄/空気電池の試験セルの負極に酸化鉄担持カーボン、電解質には8M水酸化カリウム水溶液、空気極は酸化還元触媒である電解二酸化マンガン(MnO₂)を塗布し、触媒層を形成した撥水性カーボンペーパーを用いた。充電電流密度を1~10 mA cm⁻²、放電電流密度0.2 mA cm⁻²で充放電試験を行った。

3. 結果および考察

X線回折測定よりカーボンに担持されている酸化鉄は、Fe₃O₄であると同定された。Fig.1 に 3 mA cm⁻² の電流密度で充電したときの充放電特性を示す。最初、約 10 時間の連続放電が可能であり、鉄重量当たりの放電容量は 200 mAh g⁻¹ であった。放電曲線では、0.75 V に 2 価→3 価の酸化対応するプラトーが観察されるが、1.2 V 付近に 0 価→2 価の酸化プラトーがわずかに観察されていないことから鉄は 0 価まで還元できていないと考えられる。Fig.2 には、充電密度 5 mA cm⁻² の結果を示す。放電曲線では二つの大きな酸化プラトーが階段状に観察され、放電時間が 1.5 倍の 300 mAh g⁻¹ となった。高い電流密度では水素発生を抑制することができ、鉄の 0 価まで還元できたと予想される。また、2 回目放電容量はむしろ増大の傾向がみられた。このように鉄/空気電池の充放電特性では、充電電流密度の選択で放電容量に大きな違いを生じることがわかった。

4. 参考文献

- [1] H. Kitamura, L. Zhao, B. Hang, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A720 (2012).
[2] A. Matsuda, H. Sakamoto, T. Kishimoto, K. Hayashi, T. Kugimiya, H. Muto, *Solid State Ionics*, 262188 (2014).

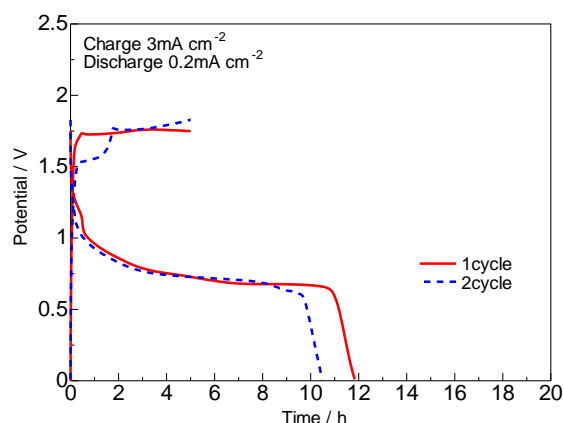


Fig.1 Charge/discharge curves of Fe/Air Battery at a charge current density of 3 mA cm⁻².

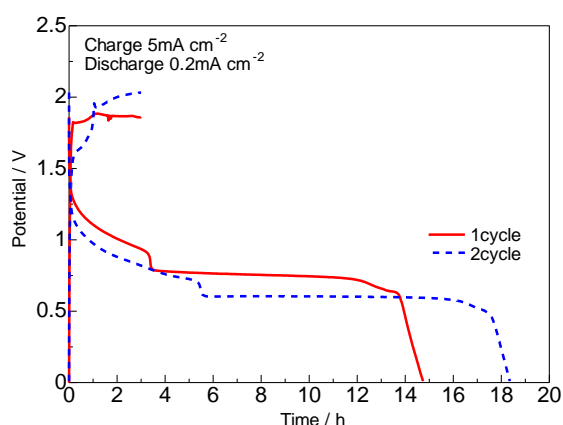


Fig.2 Charge/discharge curves of Fe/Air Battery at a charge current density of 5 mA cm⁻².

電気化学キャパシタ用電解液の物質輸送特性に関する溶液化学的考察

○伊東賢介¹, 川原崎 悟¹, 早水紀久子², 関 志朗³, 高羽洋充⁴, 齋藤守弘¹(東京農工大¹, 筑波大², 電中研³, 工学院大工⁴)

Solution Chemistry of Mass Transport Properties in Electrolyte Solutions for Electrochemical Capacitors

Kensuke Ito¹, Satoru Kawaharasaki¹, Kikuko Hayamizu², Shiro Seki³, Hiromitsu Takaba⁴, Morihiro Saito¹(¹Tokyo Univ. of Agri. and Tech., ²Univ. of Tsukuba, ³CRIEPI, ⁴Kogakuin Univ.)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)や Li イオンキャパシタ(LIC)のような電気化学キャパシタの特徴は、特に Li イオン電池や燃料電池など他の電源デバイスに比較してレート特性やサイクル寿命が優れていることであるが、それは主にファラディック反応に依らない電気二重層による応答性の速い蓄電機構を正・負極共にあるいは片極に利用していることに由来する。すなわち、これらの更なる性能向上には、使用する電解液のイオン導電率や電気化学的安定性の寄与が大きく、これらの特性をより細かに分割・解析することが重要である。当研究室では、これまでパルス磁場勾配(PGSE)NMR 法にてキャパシタ用電解液におけるイオンや溶媒分子の自己拡散係数 D を個別に評価し、これとイオン導電率 σ や粘度 η 、密度 d 等の値とを組合せ、これらの溶液構造と物質輸送特性について考察し報告してきた[1]。本研究では、これらの相関性について更に第一原理(DFT)計算による各化学種間の相互作用エネルギー ΔE の算出や、分子動力学(MD)シミュレーションによる溶液構造の可視化、動径分布関数や D 値の評価等により、キャパシタ用電解液への更なる考察を検討した。

2. 実験

キャパシタ用電解液には、実験と計算シミュレーション Table 1. σ_{NMR} and σ (mS cm⁻¹) for the capacitor electrolytes (30°C).

ンと共に TEABF₄, TEMABF₄, TEACF₃SO₃ (TEATfO), TEAPF₆, LiBF₄ をプロピレンカーボネート(PC)に各 1 M 濃度で溶解した電解液を準備・想定した。これらの電解液について、イオンや PC 溶媒の D 値、及び σ 、 η 、 d 等などの一般的な溶液パラメータの測定、またこれらのデータを参考に Gaussian09 による DFT 計算(B3LYP/6-311+G**)及び Forcite Plus による MD シミュレーション(COMPASSII)を行い、化学種間の相互作用エネルギー ΔE 、動径分布関数による溶液構造や自己拡散係数 D について評価・解析した。なお、 ΔE の算出は HSAB 則に従い、下記の式(1)を用いた。

$$\Delta E = -(\chi_{\text{cation}} - \chi_{\text{anion}})^2 / \{4 \times (\eta_{\text{cation}} + \eta_{\text{anion}})\} \quad (1)$$

ここで、 χ と η はそれぞれ電気陰性度と酸塩基の硬さである。

3. 結果および考察

Table 1 に、30°C で PGSE-NMR 法にて得られた D 値から算出したイオン導電率 σ_{NMR} と、インピーダンス測定によるイオン導電率 σ を纏めて示す¹⁾。また、これらの値の比から求めた支持塩の Ionicity (解離度 $\alpha = \sigma / \sigma_{\text{NMR}}$) の値を Fig. 1 に示す。図より、基本的に EDCL 用の四級アンモニウムカチオン(TEA⁺, TEMA⁺)の支持塩電解液では、LIC 用の LiBF₄ 電解液よりも解離度が大きく、その値も 0.5 以上であることがわかる。これは、より小さな Li⁺ カチオンではアニオンとの静電相互作用が大きく PC 溶媒中での塩解離が比較的進みにくいものと考えられる。そこで、DFT 計算により各支持塩のカチオン-アニオン間の相互作用エネルギー、すなわち解離エネルギーを算出したところ(Fig. 2)、実際に Ionicity の高い支持塩ほど、カチオン-アニオン間の相互作用エネルギーが小さく、解離しやすいことが明らかになった。このことは、イオン導電率や粘度、密度の結果とも相関性が一致した。当日は、MD シミュレーションについても報告する。

謝辞：本研究は、JST「テニユアトラック普及・定着事業」における研究の一環として、支援を受けて実施された。

[1] 伊東賢介, 川原崎 悟, 齋藤守弘, 早水紀久子, 関 志朗, 第 55 回電池討論会要旨集, 1C09 (2014).

	TEABF ₄	TEMABF ₄	TEATfO	TEAPF ₆	LiBF ₄
σ_{NMR}	21.5	22.5	19.1	18.1	9.0
σ	13.3	13.5	10.9	9.7	4.0

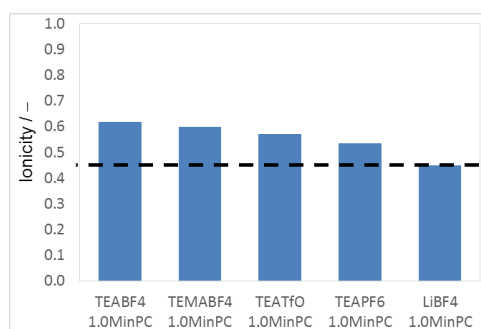


Fig. 1. Ionicity of the electrolyte solutions for electrochemical capacitors at 30°C.

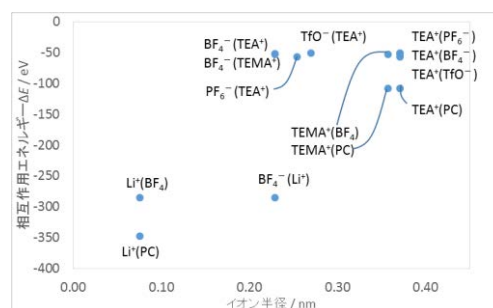


Fig. 2. Relationship between dissociation energy ΔE of the supporting salts vs. the ion radius for electrochemical capacitors estimated by DFT calculation (B3LYP/6-311+G**).

光音響イメージング用造影剤の作製と評価

○五十嵐傑¹, 口丸高弘¹, 張茹芝¹, 北本仁孝¹, 朝日剛², 近藤科江¹, 小田原修¹, 和田裕之¹
(東工大¹, 愛媛大²,)

Fabrication and assessment of contrast agents used in Photoacoustic imaging

Suguru Igarashi,¹ Takahiro kuchimarua,¹ Ruzhi Zhang,¹ Yoshitaka Kitamoto,¹ Tsuyoshi Asahi,² Shinae Kondoh,¹ Osamu Odawara,¹ and Hiroyuki Wada¹ (Tokyo Inst. Tech,¹ Ehime Univ.²)

1. 目的

光音響イメージングは、物質が光を吸収し音波を放出する光音響効果を応用したもので、光学イメージングの高コントラストと超音波イメージングの高解像度の両者の利点を兼ね備えた新規の非侵襲性腫瘍可視化技術として期待される^{1,2}。この技術で生体透過性が高い「生体の窓」を利用して生体内部を観察する際には、造影剤として近赤外光吸収ナノ粒子が必要となる。

本研究の目的は上記のような光音響イメージング用造影剤を作製し評価することである。造影剤として、近赤外光吸収有機物として知られるフタロシアニンを経中レーザーアブレーションによってナノ粒子化した物質と、光音響イメージング用造影剤として広く研究されているシリカナノ粒子表面が金で被覆された構造を持つ金ナノシェル³の二種に着目し作製及び評価を行った。

2. 実験

532 nm の波長で液中レーザーアブレーションを行った銅フタロシアニンナノ粒子水溶液(CuPc 532)及びフッ素化銅フタロシアニンナノ粒子エタノール溶液(FCuPc 532)、355 nm の波長で液中レーザーアブレーションを行った銅フタロシアニンナノ粒子水溶液(CuPc 355)に関して、動的光散乱測定、分光測定、光音響イメージング測定を行った。また、シリカナノ粒子に金ナノ粒子を吸着させ更に金イオンを還元することで金ナノシェルの作製し、分光測定を行った。

3. 結果および考察

CuPc 355 及び CuPc 532、FCuPc532 の分光測定結果を Fig.1 に、波長 700 nm のレーザーで光音響イメージング測定を行った結果を Fig.2 にそれぞれ示す。Fig.1 より、どの試料も近赤外光を吸収することが判る。波長 700 nm の光の吸収はほぼ等しいにも関わらず、Fig.2 では FCuPc 532 のみ他の試料と比べ強いシグナルが観測された。分光測定で得られる吸収は試料への照射光に対する透過光の減衰の程度である。この減衰は吸収と散乱に起因するため、FCuPc 532 のみ他の試料と比べ散乱が小さく相対的に吸収が大きくなり鮮明な光音響イメージが得られたと考えられる。その他の分析結果に関しては発表の際に言及する。

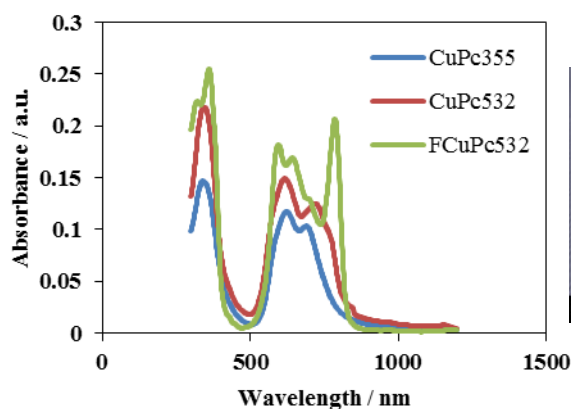


Fig.1 Absorbance spectra

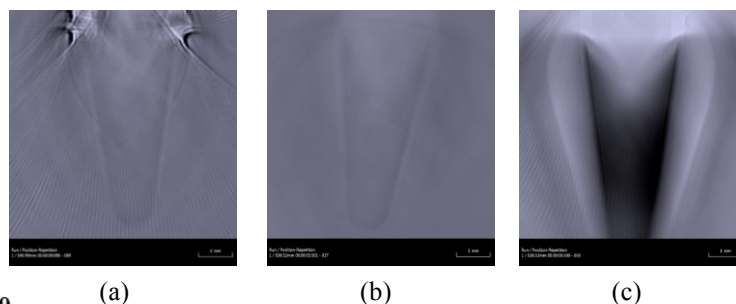


Fig.2 Photoacoustic images: (a) CuPc 355, (b) CuPc 532 and (c) FCuPc532

- (1) P. Beard, *Interface Focus* **1**, 602 (2011).
- (2) V. Ntziachristos and D. Razansky, *Chem. Rev.* **110**, 2783 (2010)
- (3) Y. Wang, X. Xie, X. Wang, G. Ku, K. L. Gill, L. V. Wang and *et al*, *Nano Lett.* **4**, No.9, 1689 (2004).

半導体表面に形成した光励起分子層の揺動設計と光励起反応特性

○酒倉辰弥^{1,2}, 高辻義行^{1,2}, 村上直也¹, 春山哲也^{1,2} (九工大¹, JST ACT-C.²)

Design of swing Molecular layer and Photoreactivity on semiconductor
Tatsuya Sakakura,^{1,2} Yoshiyuki Takatsuji,^{1,2} Naoya Murakami,¹ and Tetsuya Haruyama^{1,2}
 (Kyushu Institute of Technology,¹, JST ACT-C.²)

1. 目的

蛍光色素分子は、光吸収により電子が高いエネルギー準位に励起される。このエネルギーは、電子が基底状態に戻るときに放出され、それは光、熱あるいは電子として検出できる。電子として検出した光電流は、近年、有機太陽電池として注目され研究が進んでいる。このとき光で励起された電子は半導体(導電体)を通して電流として取得できる。この効率は分子相/電極相の界面構造に大きく依存する。電子機能分子界面においては、分子レベルでの電子移動の高効率構造を得ることが必要である。熱検出過程では、脱励起する際に放出される熱を、雰囲気物質の熱膨張によって生じる圧力変化を音波とし検出することができる。音波は色素分子層と基板の界面構造状態に依存して変化するため、音波の変化を観察することは、光励起分子層を評価するのに優れた検出成分である。本研究では分子相の揺動性に注目している。

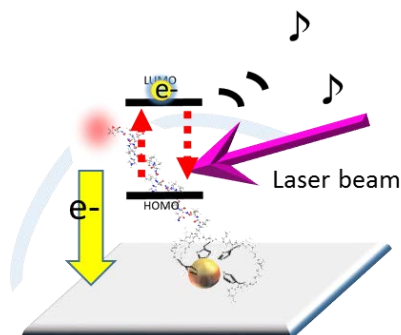


Fig.1 色素分子層の揺動設計と光励起反応特性

光励起反応特性を色素分子から取得するには、色素分子と電極が十分に近接していることや、色素分子同士の配列制御などが必要である。しかし、固定化による拘束や、固相との相互作用の強さなどによって、分子の機能が固相上では十分に発現できないという課題がある。本研究では、柔軟な直鎖構造、あるいは剛直な直鎖構造を中間に挟む片端に、光励起(蛍光)サイトを有し、反対末端に固相との結合サイト(EC tag 配列)を有する長鎖分子を設計・合成し検討した。

2. 実験

固定化手法として、当室独自の分子固定化法である EC tag 法により行った¹⁾。

色素分子を固定化した FTO と対極に Pt を用いた二電極系により、光励起電流を測定した。

色素分子を固定化した FTO から光音響信号を測定した。

3. 結果および考察

揺動設計の違いから、低揺動分子に比べ、高揺動分子の方が同じ固定化量の範囲で電流値の増加を示した。高揺動分子、低揺動分子のどちらも色素分子から電極への電子授受が可能である距離であることが示唆された。分子の揺動性では電極基板上の固定化量も重要な要素の一つである。しかしながら、電流特性のみでは、光励起電流回路の律速段階が生じてしまうために揺動性を示すことが難しい。このことから、分子の揺動に必要な最適なスペースを導き出すためには固定化された分子の定量が必須になってくる。本研究で用いる EC tag 法は金属と揺動分子の配位から、還元金属の定量による側面と、色素分子の定量による側面の両面から定量を示すことが出来る。固定化分子の定量を示すことにより、固定化分子量と光励起電流の関係を明らかにした。還元金属の定量については、電気化学測定において還元反応による還元電流から反応量を推定した。色素分子の光励起反応により生じた音波による固定化分子の定量では、基板に固定化する仕込み濃度を検量線とした。仕込み濃度を導電性である FTO と非導電性スライドガラスを基板として測定した結果、仕込み濃度に対して比例する音波信号を検出することができた。また、複数の分子固定化基板で同様に測定を行った場合にも、同じ結果を得ることができ、高い再現性を有することを確認した。これらの検量線を用いることで固定化量を推定した。音波による定量では、低濃度領域と高濃度領域において異なる揺動分子層を考察する必要がある。低濃度領域では、吸着量と固定化量の差がみられず、色素分子がすべて基板上に存在することを示した。しかし、吸着による光励起電流と固定化した分子の光励起電流で違いが生じるため、分子の配向性の違いを示唆できた。高濃度領域では、吸着の存在を前提に光励起電流特性を導く必要がある。光励起電流量が最大になる濃度と光音響信号による関係から、色素分子層の揺動特性を明らかにした。

(1) R. Wakabayashi and T. Haruyama, *Electrochemistry*, **80**(5), 302-304 (2012)

イオン液体塩橋を用いた模擬海水中の単独水素イオン活量の測定

○橋本 凌¹, 中村稜雅¹, 山本雅博^{2,3}, 垣内 隆^{2,3,4}, 村上 良^{2,3}
(甲南大院自然¹, 甲南大理工², JST-CREST³, pH 計測科学ラボラトリー⁴)

Measurement of single ion activity of hydronium ion in simulated seawater using the ionic liquid salt bridge
Ryo Hashimoto,¹ Ryoga Nakamura,¹ Masahiro Yamamoto,^{2,3} Takashi Kakiuchi,^{2,3,4} Ryo Murakami^{2,3}
(Konan Grad. Sch. of Nat.,¹ Konan Univ.,² JST-CREST,³ pH Science and Technology Laboratory⁴)

1. 目的

海水などの高イオン強度環境下における pH の定義は国際的に合意されておらず 4 種類の定義が並存している。このため互いの研究によって得られた pH 値を比較することが難しい。本研究はイオン液体塩橋(ILSB)を用いて海水の pH を活量ベース($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$)で測定可能であることを確かめることを目的とし,第一にイオン強度を一定とした HCl-NaCl 混合電解質水溶液中の a_{H^+} の測定を行った。次に模擬海水の組成に近いイオン強度を一定とした HCl-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂ 混合電解質水溶液中の a_{H^+} の測定を行った。

2. 実験

電気化学セル $\text{Ag}|\text{AgCl}|1 \text{ mmol kg}^{-1}\text{HCl}|\text{ILSB}|\text{Sample}(\text{H}_2)|\text{Pt}$ を用いて 25°C におけるイオン強度 $0.4276 \text{ mol kg}^{-1}$ の HCl-NaCl 混合電解質溶液及びイオン強度 $0.6347 \text{ mol kg}^{-1}$ の HCl-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂ 混合電解質水溶液における端子間電位差 E を測定した。ILSB として tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis (penta fluoroethanesulfonyl)amide [TBMOEP][C₂F₅SO₂N]を用いた¹。電位が安定した後,1 時間の平均値を測定値とした。ILSB が液間電位差を消去していれば電気化学セルの E は $E = E^0 + (RT/F) \ln(a_{\text{H}^+})$ で表される。ここで, E^0 の値は $E^0 = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(0.001 \times 0.9635) = -0.4009 \text{ V}$ である。この式を変形すると $E - \frac{RT}{F} \ln(m_{\text{H}^+}) = \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\text{H}^+}) + E^0$ となり, $E - \frac{RT}{F} \ln(m_{\text{H}^+})$ の変化は $\ln(\gamma_{\text{H}^+})$ の変化と等しくなる。

3. 結果および考察

Fig.1 に水溶液中の Cl⁻ 濃度に対する H⁺ 濃度の比に対する $E - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{HCl}}$ のプロットを示す。イオン強度一定の HCl-NaCl 混合電解質の結果のプロットの m_{HCl} を 0 へと外挿した値は -0.4038 V となり E^0 との差は 0.0029 V となる。この差は $0.4276 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl 水溶液がもたらす媒質効果である。活量係数にすると $\gamma_{\text{H}^+} = 0.90$ に相当する。また,このプロットの値が組成により変動することはイオン強度一定の HCl-NaCl 混合電解質溶液においても H⁺ の活量係数は厳密には一定ではなく HCl 濃度モル分率に依存することを示す。以上のことは, Fraenkel の Debye-Hückel Smaller ion Shell モデル², 及びその混合電解質溶液への拡張モデル³ により説明することができる。次にイオン強度一定の HCl-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂ 混合電解質の外挿値を活量係数にすると約 0.95 となった。HCl-NaCl イオン強度一定の混合電解質系に比べ, 活量係数の値が大きくなったのはイオン強度が大きくなったためであると考えられる。Khoo らが得た同程度のイオン強度の模擬海水系における HCl の γ_{\pm} は 0.73 であり⁴, 境田が得た同程度のイオン強度の HCl 水溶液中の γ_{Cl^-} が 0.56 である⁵ ことから本研究で得た値は妥当であると考えられる。また, HCl 濃度変化による活量係数の変化が HCl-NaCl 混合電解質系に比べ, 小さくなった。Na₂SO₄ を含む模擬海水系については当日, 発表する予定である。

参考文献 (1) H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, *Talanta*, **83**, (2010) 663-666, (2) D. Fraenkel, *Mole. Phys.*, **108** (2010) 1435-1466, (3) D. Fraenkel, *J. Phys. Chem.*, **140** (2014) 054513, (4) K. H. Khoo, R. W. Ramette, C. H. Culberson, R. G. Bates *Anal. Chem.* **49** (1977) 29-34, (5) H. Sakaida, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 13222-13226

Table 1 HCl-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂ 混合電解質水溶液の組成

化学種	濃度 / mol kg ⁻¹
HCl	x
NaCl	$0.42762 - x$
KCl	0.01058
MgCl ₂	0.05474
CaCl ₂	0.01075

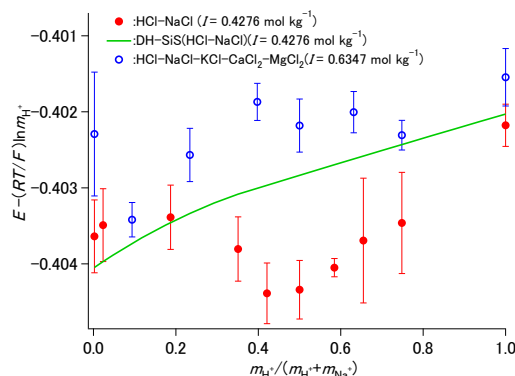


Fig.1 $m_{\text{H}^+}/(m_{\text{H}^+} + m_{\text{Na}^+})$ に対する $E - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{H}^+}$

EC tag (Ag)を担持したカーボン電極による CO₂ 電解還元特性

○森本将行^{1,2}, 堀口貴史^{1,2}, 高辻義行^{1,2}, 春山哲也^{1,2} (九工大¹, JST ACT-C²)

Carbon Dioxide Electrolysis Property with EC tag (Ag) Supported Carbon Electrode
Masayuki Morimoto,^{1,2} Takashi Horiguchi,^{1,2} Yoshiyuki Takatsuji,^{1,2} and Tetsuya Haruyama^{1,2}
(Kyushu Institute of Technology,¹ JST ACT-C.²)

1. 目的

実用的な触媒は、固相化（ヘテロ反応化）や、金属を担持することによって、固液または固気界面のエネルギー状態の制御を行う必要がある。そのような界面設計は、ターゲットとなる基質への迅速な電子授受を行える電子状態であることが重要であり、触媒活性の高さに影響してくる。二酸化炭素の電解還元は、様々な金属で各電位における還元効率や生成物およびその生成メカニズムなどが検討されている。この場合の触媒は、金属バルク結晶を用いるのではなく、ナノ粒子化や結晶面制御などにより形成した反応点に、反応種が適切に接触し、電子授受が起きる還元効率の向上が企図されている。いずれにしても、精密に制御することは難しく、さらに担持する基板の制約を受ける場合が多い。当研究室では、金属イオンと非環状ペプチドを錯形成させ電気化学的に還元することで、金属-EC tag 複合体が電極表面に非局在化した特異な電極表面を構築する EC tag 法を創案した^{1,2)}。この EC tag 法により、バルク金属とは異なるエネルギー状態を有した金属を担持でき、その担持量の制御もできると考えている。EC tag 法の優れたところは、非環状ペプチドと金属イオンとを錯形成させることで、どのような金属でも特異的な状態で導電性基板上に担持できる点である。中心金属にはこれまでニッケル、コバルト、銅などが検討されており、特に EC tag(Cu)は二酸化炭素の電解還元において、銅を触媒としたときには得られない生成物が確認されている。この EC tag 法を貴金属である銀に応用することができれば、従来の触媒性能の飛躍的な向上、さらに二酸化炭素をはじめとする環境負荷の高い化合物の還元触媒として応用できると期待される。今回、EC tag 法によりグラッシーカーボン電極に銀を担持し、X 線光電子分光法により担持された銀の電子物性を解析し、電気化学測定により二酸化炭素の還元特性について分析した。

2. 実験

EC tag (Ag)/GC 電極による CO₂ 還元特性の評価

非環状配位子として(His)₆-PEG を合成し、Ag₂SO₄ 溶液と混合し錯形成させた後、グラッシーカーボン(GC)電極を作用極として定電位電解を行い EC tag (Ag)/GC 電極を作製した。0.1 M KHCO₃ 溶液中に CO₂ または Ar を溶存させ、EC tag (Ag)/GC 電極で電位走査を行った。すべての電気化学測定で対極に Pt 電極、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。

EC tag (Ag)の電子状態分析

EC tag (Ag⁺)溶液を電解担持し、X 線光電子分光(XPS)による分析で、Ag の 3d 軌道と N 1s の電子状態を解析した。

3. 結果および考察

XPS 測定では、Ag 3d と N 1s の測定を行った。Ag めっき表面では 368 eV に Ag 3d の鋭いピークが現れた。一方、EC tag (Ag)では、Ag めっきよりも幅の広いピークが出現し、ピーク分離の結果 368 eV と 368.8 eV の 2 つの電子状態に分離することができた。N 1s の XPS スペクトルについては、EC tag(Ag)で配位子由来のスペクトルが得られたが、Ag めっきでは得られなかった。EC tag (Ag)の存在状態までは考察できないが、Ag めっきとは異なる表面状態であることは Ag と N の電子状態からも明らかである。CO₂ の電解還元については、Ag めっき電極よりも EC tag (Ag)/GC 電極で電流密度が増大した。また、EC tag (Ag)の担持時間を長くした場合においても、電流密度の増加がみられた。これは、GC 表面の EC tag (Ag)と CO₂ およびその反応中間体との相互作用が、Ag めっき相における場合よりも強くなっていることが示唆される。以上のことから、金属-EC tag 複合体として非局在的に、さらにそのサイズがある程度制御された状態で存在することで、バルク結晶とは異なるエネルギー状態になっていると考察している。

1) T. Haruyama, *Electrochemistry*, **78**(11), 888-895(2010).

2) H. Sakamoto and T. Haruyama, *Colloids and Surfaces B*, **79**, 83-87(2010).

乳酸アニオンを有する四級ホスホニウム型イオン液体の合成と物性

○山崎脩平¹, 綱島克彦¹, 岩崎和紀², 津田哲哉², 桑畑 進², 松宮正彦³
(和歌山工業高等専門学校¹, 大阪大学², 横浜国立大学³)

Synthesis and Physical Properties of Quaternary Phosphonium Ionic Liquids Based on Lactate Anion
Shuhei Yamasaki¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Kazuki Iwasaki,² Tetsuya Tsuda,² Susumu Kuwabata,²
and Masahiko Matsumiya³

(National Institute of Technology Wakayama College,¹ Osaka University,² Yokohama National University³)

1. 目的

イオン液体は常温で液体の有機塩であり, 通常の分子性液体とは異なる物理化学特性を示すことから, 電気化学系に用いる新規電解質として期待されている. また, イオン構造設計の柔軟性や豊富なイオン種を選択できることは, イオン液体の大きな有利性でもある. 我々はこれまでに, 非対称四級ホスホニウムカチオン類と種々のアニオンとを組み合わせることでイオン液体類をデザインして合成し, それらの物理化学特性および電気化学特性を調査してきた.¹ 一方, 電子顕微鏡観察へのイオン液体の応用が活発になっており,² その用途では乳酸 (Lac) をアニオンとするイオン液体が一つの有望な候補と目されている. そこで本発表では, Lac アニオンと種々の四級ホスホニウムカチオンとを組み合わせるイオン液体 (Fig. 1) の合成を試み, その物理化学特性を解析した結果を報告する.

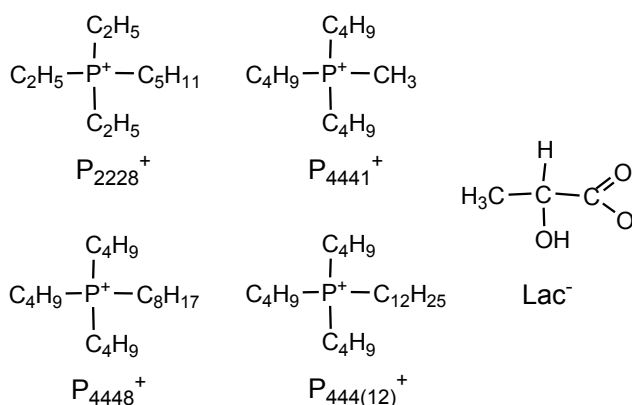


Fig. 1 Ionic components of ionic liquids in this work.

2. 実験

Lac アニオン型ホスホニウムイオン液体は, 水溶液中で前駆体ハライド塩と乳酸銀からイオン交換反応させ, これをジクロロメタンで抽出しシリカゲルカラムに通して精製して合成した. 得られたイオン液体を十分に脱水してから, 粘度, 導電率 (交流二極式), 密度, 融点 (DSC), 熱分解温度 (TGA) を測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に示されているホスホニウムカチオンの中では, P_{2228}^{+} と P_{4448}^{+} の場合に, より低融点を示すイオン液体が得られた. Fig. 2 に, 得られた Lac アニオン型ホスホニウムイオン液体のうち P_{4448} -Lac を採り上げ, 粘度の温度依存性を他種のイオン液体と比較した結果を示す. Lac アニオン型ホスホニウムイオン液体は, 下に凸のアレニウス型の典型的なイオン伝導挙動を示し, Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式に良く相関した. また P_{4448} -Lac は, トリフルオロ酢酸型ホスホニウムイオン液体 (P_{4448} -TFA) およびイミダゾリウム型イオン液体 (EMIm-Lac) よりも高い粘度を示した. P_{4448} -Lac はバルキーなカチオンを有することと, Lac アニオンの水酸基に起因する相互作用によるものと考えられる. 当該イオン液体の熱分解挙動に関しても議論する予定である.

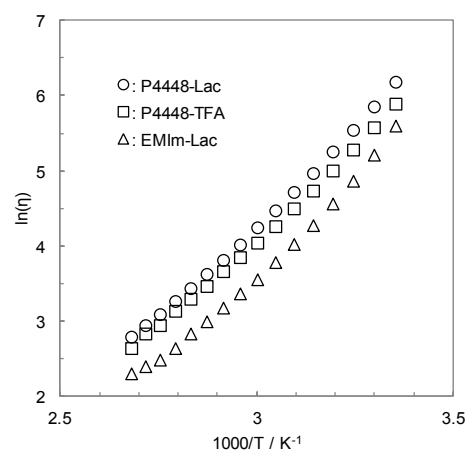


Fig. 2 Arrhenius plots of viscosity for various ionic liquids.

- (1) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007);
Electrochemistry, **75**, 734 (2007).
(2) T. Tsuda, et al, *ChemBioChem*, **12**, 2547 (2011).

シリコン負極を利用した大容量ハイブリッドキャパシタの構成とその充放電特性

○塚田千晶¹、上野君慧¹、高橋耕路郎²、齋藤守弘^{1,2}、関 志朗³(東京農工大工¹、東京農工大院工²、電中研³)

Fabrication of High Energy Density Hybrid Capacitors Using Si Anodes and their Charge-discharge Properties

Chiaki Tsukada,¹ Kimie Ueno,¹ Kojiro Takahashi,² Morihiro Saito,^{1,2} Shiro Seki³^{1,2}Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, ³CRIEPI

1. 目的

近年、電気二重層キャパシタ(EDLC)の高エネルギー密度化の方法として負極に黒鉛を用いた Li イオンキャパシタ(LIC)が開発・実用化された。LIC は負極に Li プレドープした黒鉛を用いることから、EDLC のセル電圧を引き上げ 3 倍以上のエネルギー密度を達成している。当研究室では、LIC の更なる高エネルギー密度化に向けて、黒鉛の 10 倍以上の理論容量(約 4200 mAh g⁻¹)を有する Si を負極に採用し、大容量ハイブリッドキャパシタ Si-CAP の構築を検討してきた¹⁾。その結果、特に Si-CAP では Si 負極への Li プレドープ条件や添加剤の適用により良好な SEI 皮膜を形成し、サイクル寿命やレート特性が大幅に改善することを見出している。本研究では、Li プレドープの改善法として予め Si 電極を使用する電解液で充分に含浸し、これにより全ての Si 粒子表面に均一な SEI 皮膜形成と Li プレドープを行うことで、Si-CAP の更なる性能向上を試みた。また、平行して Si 粉末のコスト面を考慮し、安価なマイクロ粒子の Si 粉末による Si-CAP の作製を検討した。

2. 実験

Si 粉末として、Fig. 1 に示す平均粒径 50 nm のナノ粒子(Alfa Aesar[®]製)及び平均粒径 50 μ m マイクロ粒子(Aldrich 製)を用い、これらに導電助剤のケッチェンブラック(KB)とバインダーのカルボキシメチルセルロース(NaCMC)を 83.3:5.6:11.1 の重量比で混合してスラリー調製し、これを銅箔に塗布・乾燥後、 $\phi=16$ mm に打ち抜いて Si 電極とした。Li プレドープは、Si 電極にそのまましくは 1 M LiBF₄/PC 電解液を真空含浸(VPI)後、Li 箔と貼り合わせ同様の電解液に 1 h 浸漬することで行った。また、必要に応じて電解液にビニレンカーボネート(VC)を 10 wt%添加した。これらの Si 電極を負極とし、正極に活性炭(AC)、電解液に 1 M LiBF₄/PC を用いてコイン型セルを作製し、電圧範囲 2.0-4.2 V、電流密度 0.1 mAcm⁻² で定電流充放電試験により Si-CAP セルの性能を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に、作製した Si-CAP セルの放電エネルギー密度のサイクル特性を示す。図より、いずれの Si-CAP セルにおいても両極が AC 電極の EDLC セルよりも大幅にエネルギー密度が向上していることがわかる。また、50 nm のナノ粒子 Si 粉末を用いた Si-CAP では VC 添加により更に容量が向上し、50 サイクル後でも 600 mWh g⁻¹(Si)以上の放電容量を維持している。すなわち、添加剤による SEI 皮膜制御の重要性が示唆された。そこで、更なる Li プレドープ法の工夫として予め Si 粒子表面に充分に電解液を真空含浸してから Li プレドープを行うと、ミクロンサイズの大粒子 Si 粉末を用いた Si-CAP でも更に高いエネルギー密度を示すことが明らかになった。特に、Li プレドープ電解液に 10 wt% VC 添加した場合、初回容量で 2000 mWh g⁻¹(Si)以上のエネルギー密度を示し、50 サイクル後においても約 1900 mWh g⁻¹の容量を維持できることが見出された。以上より、Si-CAP における Li プレドープ法の重要性と、これによる更なる性能向上とコスト低減が可能であることが示唆された。

謝辞：本研究は、JST「テニユアトラック普及・定着事業」における研究の一環として支援を受け実施された。

1) 高橋耕路郎, 上野君慧, 齋藤守弘, 関志朗, 第 55 回電池討論会要旨集, 1C08 (2014).

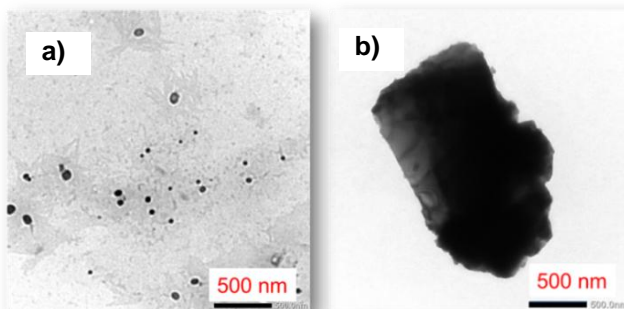


Fig. 1. TEM images of two Si powders with different particle sizes. a) 50 nm and b) 50 μ m.

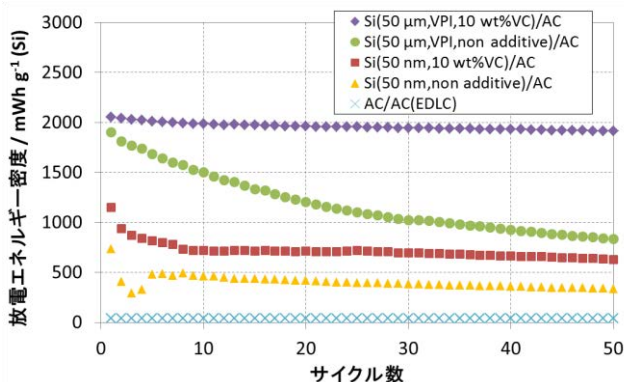


Fig. 2. Relationship between discharge energy densities vs. cycle numbers for the Si-CAPs using two Si powders with different particle sizes without and with 10 wt% VC additives for the Li pre-doping at 30°C.

めっき法を活用したカーボンナノチューブ強化型スズ系リチウムイオン電池負極の構築

○松永 浩希, 新井 進 (信州大工)

Construction of Sn anode for lithium ion batteries reinforced by carbon nanotubes utilizing plating
Kouki Matsunaga, Susumu Arai (Shinshu Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池負極材料として高容量であるスズを用いた研究が進められている。スズは充放電の際に大きな体積膨張・収縮によって電極から滑落し、サイクル特性の劣化を生じる。この改善策の一つとして熱処理によりスズ層と下地銅層との密着性を向上させることで、サイクル特性が向上することが報告されている¹⁾。スズ層と下地銅層の密着性を向上させるためには、界面で繊維状物質等により両者を繋ぎ止めることも有効と考えられる。当研究室では、機械的特性・電気伝導性等に優れ、比重が軽いカーボンナノチューブ(CNT)を用いて Cu/CNT 複合めっき膜を作製し、その上にスズめっき膜を形成した負極構造が良好な充放電サイクル特性を示すことを明らかにした²⁾。本研究では Cu/CNT 複合めっき条件とスズめっき条件を検討し、構築した負極構造と充放電特性との相関性について検討を行った。

2. 実験

Cu/CNT 複合めっき膜は電気めっき法により作製した。スズめっき膜は無電解めっき法により作製した。Cu/CNT 複合めっき膜表面には CNT が突出しており、それを埋めるようにスズめっき膜を形成した。構築した負極構造の相構造及び表面・断面形態は XRD 及び FE-SEM により評価した。充放電試験には 1 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1.vol%)を電解液としたハーフセルを用いた。電位範囲 0.02 - 1.5 V (vs. Li⁺/Li)とした。

3. 結果および考察

めっき条件を変えることで、スズ層は連続した形態をとらない網目状形態と膜状形態となった。Fig.1 にそれぞれ網目状形態と膜状形態のときの放電容量とサイクル数の関係を示す。またそれぞれ CNT を加えないもの(●)と加えたもの(○)を示す。網目状形態のときは CNT なしでも比較的良好なサイクル特性を示した(Fig.1a)。これはスズ層自身が隙間構造を持ち、充放電試験の際に体積変化による劣化を抑制したためと考えられる。また CNT が存在しても下地銅層とスズ層を CNT が繋ぎ止めている様子があまり確認できなかったため、サイクル特性の向上に CNT が寄与しなかったと考えられる。一方、膜状形態のときは CNT の存在によりスズめっき膜のみのときよりも明らかにサイクル特性の向上がみられた(Fig.1b)。これは CNT が必ず下地銅層とスズ層を繋ぎ止めている構造となるためと考えられる。

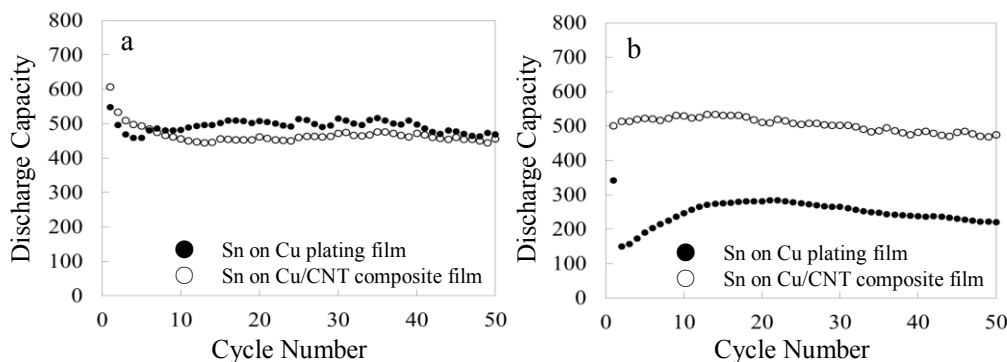


Fig.1 Discharge capacities of Sn on Cu plating film and Sn on Cu/CNT composite film.
(a)net-like structure, (b)membrane-like structure

引用文献

- 1) Noriyuki Tamura, Ryuji Ohshita, Masahisa Fujimoto, Shin Fujitani, Maruo Kamino, Ikuro Yonezu, Journal of Power Sources, 107, 48-55 (2002).
- 2) 福岡良介, 新井 進; 第44回中部化学関係学会協会支部連合秋季大会 講演予稿集, 133 (2013).

[TBMOP⁺][C₂C₂N⁻]からなるイオン液体 | 希硫酸水溶液界面の電位差の安定性

○中村稜雅¹, 橋本 凌¹, 山本雅博^{2,3}, 垣内 隆^{2,3,4}, 村上 良^{2,3}
(甲南大院自然¹, 甲南大理工², JST-CREST³, pH 計測科学ラボ⁴)

Stability of the potential difference of dilute sulfuric acid aqueous solution | ionic liquid consisting of
[TBMOP⁺][C₂C₂N⁻]

Ryoga Nakamura,^{1,3} Ryo Hashimoto,^{1,3} Masahiro Yamamoto,^{2,3} Takashi Kakiuchi,^{2,3,4} and Ryo Murakami,^{2,3}
(Konan Grad. Sch. of Nat,¹ Konan Univ.,² JST-CREST,³ pH Science and Technology Laboratory.⁴)

1. 目的

硫酸は水溶液中で解離する 1-2 電解質と考えられており, H₂SO₄ の第 1 段目の解離は, 濃厚溶液でない限り完全解離とされており強酸である。HSO₄⁻ の解離は, その解離定数が 0.01¹ と報告されているように弱酸として振る舞うことが知られている。これらの結果は, 硫酸の平均活量から求められたものであり, 単独イオン活量から求めた報告例はない。芝田は, [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] をゲル化し², 20–200 μM H₂SO₄ の pH 測定を行い, Debye-Hückel の極限則から見積もられる pH との差が 0.01 以内であると報告している³。我々は, [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] を塩橋として用いて, より広い硫酸濃度範囲で水素イオンの単独イオン活量の測定を試みてきた。その際に見られた電池の端子間電位差の変動について, 詳しく検討を行った。

2. 実験

以下のセルを用いて左の Ag に対する右の Pt の端子間電位差測定を行った。

Ag | AgCl | 10 mmol kg⁻¹ NaCl (W_{ref}) | [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] (ILSB) | x mmol kg⁻¹ H₂SO₄ (W₁) | H₂ | Pt (i)

Ag | AgCl | 10 mmol kg⁻¹ NaCl (W_{ref}) | gelled-[TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] (ILSB) | x mmol kg⁻¹ H₂SO₄ (W₁) | H₂ | Pt (ii)

ここで [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] は, Tributyl(2-methoxyethyl)phosphoniumbis(pentafluoroethanesulfonyl)amide である。セル(ii)では, PVDF-HFP(Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)を用いて [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] をゲル化したものを使用した。W_{ref} は測定によらず一定で, 硫酸濃度 x を変えた。測定は 25 ± 0.02 °C の条件下で行った。

3. 結果および考察

x=10 の時で, [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] を予め飽和させた試料溶液について 3 回測定した結果 (上側 3 本のトレース) と, 予め飽和させていない試料溶液の結果 (下側 3 本のトレース) を Fig. 1, 2 に示す。[TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] を飽和させた希硫酸水溶液の端子間電位差 E は, [TBMOP⁺][C₂C₂N⁻] を飽和させていないものに比べ約 2 mV 正の値を示し, 時間的な変動が小さく安定した測定値が得られた。x=0.1~100 の濃度範囲では, 同様の傾向, すなわち 0.5~4 mV の差が得られ, x=5 の時に最大で 4 mV の差が得られた。これらの結果は, 従来の, ILSB からの IL の溶出に伴う液間電位差の値を Henderson モデルで見積もったが, このモデルでは説明できない。

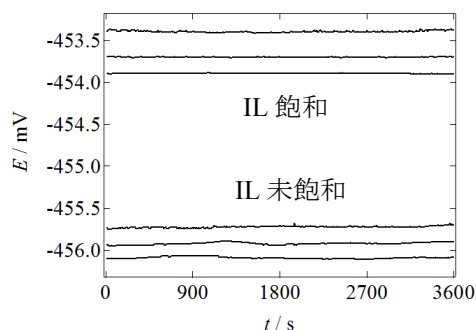


Fig. 1. セル(i)の端子間電位差

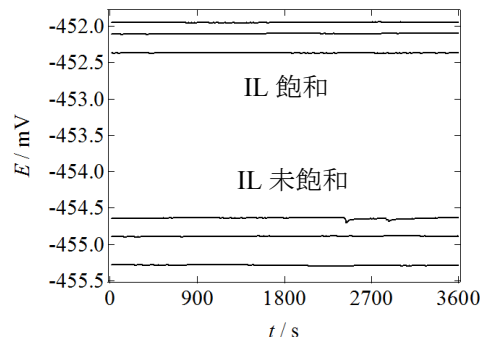


Fig. 2. セル(ii)の端子間電位差

参考文献 (1) B. R. Staples, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 779–798 (1981) (2) H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, *Talanta*, **83**, 663–666 (2010) (3) Shibata, M.; Sakaida, H.; Kakiuchi, T.; *Anal. Chem.* 2011, **83**, 164–168.

導電性ナノシート MXene Ti_3C_2 の電極反応メカニズムの解析

○飯沼広基¹, 梶山智司¹, 大久保将史^{1,2}, 山田淳夫^{1,2} (東大院工¹, 京大触媒電池²)

Analysis of Electrochemical Reactions of Ti_3C_2 MXene Layered Compound
Hiroki Inuma,¹ Satoshi Kajiyama,¹ Masashi Okubo,^{1,2} and Atsuo Yamada^{1,2} (The Univ. of Tokyo,¹ Kyoto Univ.²)

1. 目的

持続可能型社会の実現に向け、エネルギー貯蔵技術としての二次電池の需要は高い。例えば、車載用途やスマートグリッドへの応用に向けて盛んに二次電池の研究開発が行われているが、大型化、大容量化、充放電の高速化など実用化に向けた二次電池の性能への要求は多岐に渡る。このような高い水準の要求に応えるためには、現行の二次電池に使用されている材料群とは全く異なる、革新的電池材料の開拓によるブレークスルーが必要である。

本研究では、新規電極材料としてナノシート構造を持つ MXene (組成式: $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}, \text{etc.}$, $\text{X}=\text{C}, \text{N}$, $n=1, 2, \text{etc.}$, T_x =表面官能基) に着目した。MXene は、MAX 相(組成式: $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, $\text{A}=\text{Al}, \text{Si}, \text{S}, \text{etc.}$)として知られる層状化合物から、化学的処理により A 層を脱離することで得られる。MXene は様々なイオンとの電極反応を示すことが報告されており、高容量・高サイクル特性を実現可能な電極材料として期待されている^[1-3]。本発表では、コスト上の優位性を持つ Ti と C で構成される MXene 化合物 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の合成を行い、その電極反応および電極反応機構を報告する。特に、リチウムイオンおよびナトリウムイオン有機電解液中における MXene 電極の反応性の違いを明らかにする。

2. 実験

Ti_3AlC_2 は、 Ti_2AlC と TiC を混合した前駆体を、高周波誘導加熱炉を用いて Ar 雰囲気下 1300°C で加熱することで得た。得られた Ti_3AlC_2 をフッ化水素酸で処理することで MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ を得た。得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD) で同定を行い、走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡 (TEM) にて形態観察を行った。電気化学測定は 2032 型コインセルで行い、電解液は 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 及び 1M $\text{NaPF}_6/\text{EC-DEC}$ を用いた。対極には金属リチウムまたは金属ナトリウムを使用し、作用極には活物質/導電助剤/結着材を重量比 80:10:10 で混合して銅箔及びアルミ箔に塗布後、12 時間 120°C で真空乾燥したものを使用した。

3. 結果および考察

Ti_3AlC_2 をフッ化水素酸で処理することで、Al 層が脱離したナノシート MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ が得られた。

合成した $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の Li^+ 及び Na^+ 有機電解液中でのサイクリックボルタメトリーの 2 サイクル目の結果を Fig.1 に示す。 Li^+ 有機電解液中では $0.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 付近にブロードな酸化還元電流を示すのに対し、 Na^+ 有機電解液中では $0.1\text{--}2.3 \text{ V vs. Na/Na}^+$ の広い電位範囲でキャパシタ的な挙動を主に示すことが分かった。当日は、定電流充放電試験の結果を報告すると共に、ex-situ XRD と TEM を用いて電極特性の違いがカチオン種により生じる原因について詳細に議論する。

参考文献

- [1] M. R. Lulaskaya, *et al.* & Y. Gogotsi, *Science*, **341**, 1502-1505 (2013).
- [2] Michael Ghidui, *et al.* & Y. Gogotsi, *Nature*, **516**, 78-81(2014).
- [3] X. Wang, *et al.* & A. Yamada, *Nat. Commun.* (2015) in press.

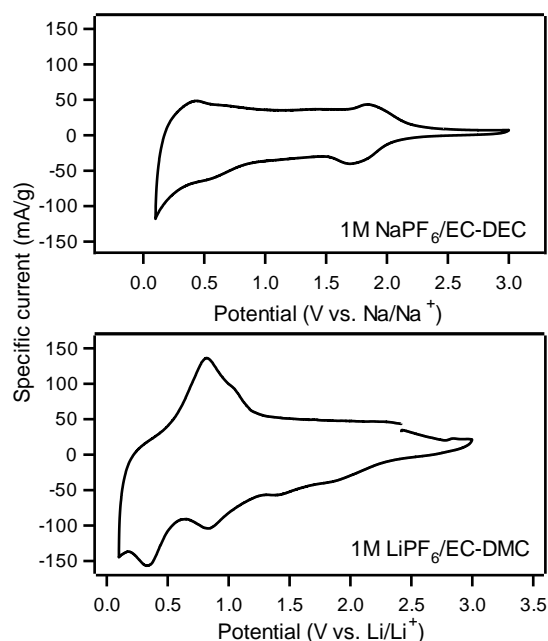


Fig. 1. Cyclic voltammetry for MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with Li^+ and Na^+ nonaqueous electrolytes.

アモルファス酸化物を保護層とした P 型有機薄膜光電極の開発

○大畑誠¹, 上村直¹, 村上直也¹, 横野照尚¹ (九工大院工¹)

Development of photoelectrode using P-type organic semiconductor thin film with protective layer of amorphous oxide
 Makoto Ohata¹, Sunao Kamimura¹, Naoya Murakami¹, Teruhisa Ohno¹ (Kyusyu Institute of Technology Univ.¹)

1. 目的

太陽光エネルギーを利用して水分解により水素を発生させることは、半永久的に駆動するエネルギーサイクルとして有望である。光電極を用いることで水分解に必要とされる電圧より低電圧で反応が進行することは本多・藤嶋効果として周知されているが、エネルギー変換効率は未だ低く、実用化に至っていない。電極反応は励起電子とホールとの分離が容易であり水分解の反応系として適している。本実験では可視光応答型の P 型有機半導体である Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を光学活性層に用いた光カソード電極の開発を行った。P3HT は、溶液プロセスで安価に製膜することが可能であり、LUMO 順位が高いことから光学活性層に用いた。しかしながら、有機半導体は耐久性が低く疎水性であるため、これらのみで水系の光電極反応を行うには不向きである。そこで、この活性層の保護層及び電子移送層として機能し、水素生成可能な伝導体電位を有するアモルファス酸化物層(aMO_x, M:Ti,Nb,Ga)を溶液プロセスによって製膜することで光電極活性の向上を図った。



光カソード電極
Fig. 1 デバイス構造

2. 実験

光電極の作製 窒素雰囲気下において、クロロベンゼンに溶解させた P3HT 溶液を洗浄済み ITO 基板上にスピコートし、アニール処理を行うことによって P3HT を製膜した。次に、任意濃度の金属アルコキシドの無水エタノール溶液を、この上にスピコートし、大気暴露による加水分解後、アニール処理を行うことによって aMO_x 層を製膜した。最後に、スパッタリングにより助触媒金属を電極表面に担持した。

電気化学特性評価 電極特性評価は白金対極、銀/塩化銀参照電極を用いた三極式セル法によって行った。支持電解質は 100 mM の硫酸ナトリウム水溶液を用い、予め 30 分間のアルゴンガスによるバブリングを行った後、Linear Sweep Voltammetry (LSV) 測定を掃引速度 10 mV s⁻¹ で 0.5 V から -0.8 V (vs. Ag/AgCl) の範囲で行った。光源は可視光 LED (505 nm, 25 mW cm⁻²) を用いた。

3. 結果および考察

作製した電極の LSV 測定結果を Fig. 2 に示す。aMO_x 層を製膜していない bare 電極は、光カソード電流を示したが最も低かった。これは反応界面が有機物であり水系電解質に対して反応性が乏しかったことが原因であると考えられる。aMO_x 層を製膜した各種電極は、いずれも bare 電極より高い光カソード電流を示し、この中でも TiO_x 層を製膜した電極が最も高い光電流値であった。伝導体電位が Ga₂O₃ > Nb₂O₅ > TiO₂ の順に高いこと、いずれの aMO_x 層でも P3HT からの電子移動が可能と想定されることから、これらの光カソード電流の違いは aMO_x 層の電子移送層としての機能に起因していると考えられる。更に SEM 画像で表面状態を確認したところ aTiO_x 膜には無数のクラックが存在し、このクラックが活性界面上で反応点を増加させたことも光電流値の増加の一因であると考えられる。最も高い光電流を示した TiO_x 層を製膜した電極を用いて気相生成物をガスクロマトグラフィーで評価したところ、68.3 nmol の水素の生成 (ファラデー効率 61.5 %) を確認した。さらに光電流の増大を目指して、P3HT-PCBM ナノコンポジット電極の開発も行った。その分析結果についてもポスターで発表する。

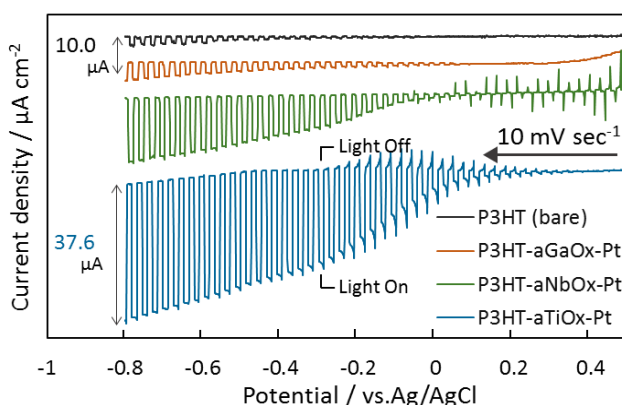


Fig. 2 LSV 測定結果

伸縮自在な酵素電極を用いた乳酸発電システムの開発

○加藤悠人, 高井優樹, 小川雄大, 西澤松彦 (東北大院・工)

Development of electric power generation system from lactate using stretchable biofuel cells
Yuto Kato, Yuki Takai, Yudai Ogawa, and Matsuhiko Nishizawa (Tohoku Univ.)

1. 目的

近年, 体に身につけられる携帯型デバイス“ウェアラブルデバイス”に注目が集まっており, その電源として, 身の回りに存在する微小なエネルギーを利用する発電システム, とりわけ安全・安価・小型化可能という特徴を有する酵素電池に期待が寄せられている. 我々はこれまでに, ウェアラブルデバイスへの応用を視野に入れ, 皮膚の伸びに対応できる伸縮性・柔軟性を併せ持つ酵素電池を, ポリウレタンとナイロンで構成される生地を用いて実現してきた. さらに今回, この発電に使用する微小なエネルギーとして, 人の汗に高濃度で含まれる乳酸に着目した. 乳酸とは解糖系における生成物であり, これを基質とした酵素による発電も可能である¹. よって本研究では, 酵素電池の燃料として乳酸に着目し, 伸縮性と柔軟性を有する発電システムを開発することを目的とした.

2. 実験

Fig.1 に伸縮自在な酵素電極を用いた乳酸発電の概略図を示す. 生地に Triton X-100 で分散させたカーボンナノチューブ (CNT) を修飾することにより生地に導電性を付加した. その後, メディエータとなるテトラチアフルバレン (TTF), CNT と酵素のバインダーとなる 1-ピレン酪酸 N-ヒドロキシスクシンイミドエステル (PBSE), 乳酸を酸化する酵素であるラクテートオキシダーゼ (LOx) を修飾することによりアノードを作製した. 作製した電極の性能評価には, サイクリックボルタンメトリ測定を用いた. また, 本研究の特徴である伸縮性の実験には, 電極の伸縮を繰り返し行い, 伸縮前後での出力を計測することで評価した.

3. 結果および考察

Fig.2 に酵素電極の乳酸の有無によるサイクリックボルタモグラムを示す. 作製したアノードは 25 mM の乳酸存在下で, 最大約 $340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (at 0.6V vs Ag/AgCl) の電流密度を得ることができた. また, 50 % の伸縮を 30 回行った際には, 5 回以降の伸縮では出力が一定に維持されており (Fig.2, inset), 作製した電極は伸縮性を有していることがわかる. 本発表ではさらに, 作製したアノードと空気極のカソードを組み合わせた汗に含まれる乳酸からの発電も報告する予定である.

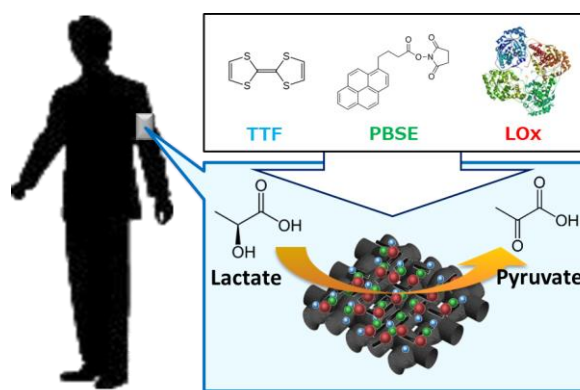


Fig.1. Schematic illustration of LOx-modified bioanode.

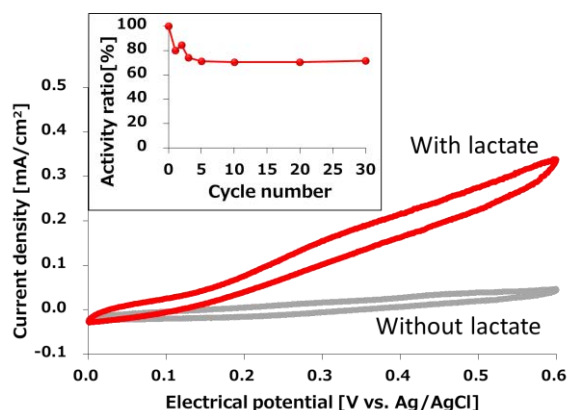


Fig.2. Cyclic voltammograms of lactate oxidation at LOx anode and the activity ratio of LOx anode repeating stretch-and-release (inset).

(1) Wenzhao Jia, Amay J. Bandodkar, Gabriela Valdes-Ramírez, Joshua R. Windmiller, Zhanjun Yang, Julian Ramírez, Garrett Chan, and Joseph Wang, *Anal. Chem.* **85**, 6553-6560 (2013).

ゾルゲル法により作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜電極による光化学的還元反応

○金谷 昌樹, 上村 直, 横野 照尚 (九州工大院)

Photoelectrochemical reduction using $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photocathode prepared by sol-gel method
Masaki Kanaya, Sunao Kamimura, and Teruhisa Ohno (Kyushu Inst.)

1. 目的

半導体を用いた人工光合成は、太陽光をエネルギー源として水分解や CO_2 還元を進行させる低環境負荷なエネルギー変換システムであり、環境問題や資源問題を解決する切り札として、学术界のみならず産業界等からも大きな関心が寄せられている。人工光合成はエネルギー蓄積型のアップヒル反応であるため、この反応を達成させるためには、半導体の伝導帯電位下端 (E_{CBM}) が反応物の還元電位より卑な電位である必要がある。この条件を満足する半導体は主として p 型半導体であることから、光還元反応に適した p 型半導体の開発が求められる。そこで本研究では p 型特性を有する $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) に注目し、最も簡便で低コストなゾルゲル法による CZTS 薄膜電極の作製に取り組んだ。加えて光電極のさらなる活性向上を目指して n 型半導体 (Zn(S, O, OH)) を用いた表面修飾方法も検討し、光電気化学還元特性の評価を行った。

2. 実験

光電極の作製 酢酸銅(II)一水和物、酢酸亜鉛(II)二水和物、塩化スズ(II)二水和物、チオ尿素を溶液中の金属組成比が $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.89$ 及び $\text{Zn} / \text{Sn} = 1.25$ なるようにとり、2-メトキシエタノールに溶解させた。その後、安定化剤としてエタノールアミンを添加することでゾル溶液を得た。この溶液をスピコート法により Mo 基板 ($1.8 \times 2.0 \text{ cm}$) 上に繰り返し製膜して前駆体薄膜を得た後、硫黄ガス雰囲気下、 540°C で 1 時間加熱して硫化処理することで CZTS 薄膜を得た。次に硫酸亜鉛七水和物、チオ尿素、アンモニアを原料として CBD 法により Zn(S, O, OH) 膜を製膜した後、助触媒金属をスパッタにより薄膜表面に担持して電極を作製した。

光電気化学特性評価 光電気化学特性は、作用極に作製した CZTS 光電極、参照極に Ag/AgCl 、対極に Pt を用いた三極式セルを用いて評価した。電解液には $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて、測定前に 30 分間 Ar ガスをバブリングした。光源には Xe ランプ ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $420 < \lambda < 800 \text{ nm}$) を用いた。

3. 結果および考察

作製した CZTS 薄膜の XRD 解析の結果より、得られた XRD パターンはデータベース上の CZTS (CSD 26-0575, kesterite) と良く一致しており、さらにラマン分光の結果より CZTS 由来の鋭いピークが観測されたため Kesterite 構造を有する CZTS 薄膜が作製できたと考えられる。Fig. 1 に Ar 雰囲気下における CZTS 電極の光電流特性を示す。これよりゾルゲル法で作製した CZTS 薄膜電極が光カソードとして機能することが確認できた。また性能向上を目指し、CZTS 薄膜上にバッファ層として Zn(S, O, OH) 層の検討を行った結果、助触媒を担持した際の暗電流の減少と、低バイアス領域での光電流値の増加が確認された。これは Zn(S, O, OH) 層がスパッタダメージから CZTS を保護したこと、CZTS 層と Zn(S, O, OH) 層の pn 接合界面による電荷分離の促進が寄与していると考えられる。その他の表面修飾の検討結果についてはポスター発表時に述べる。

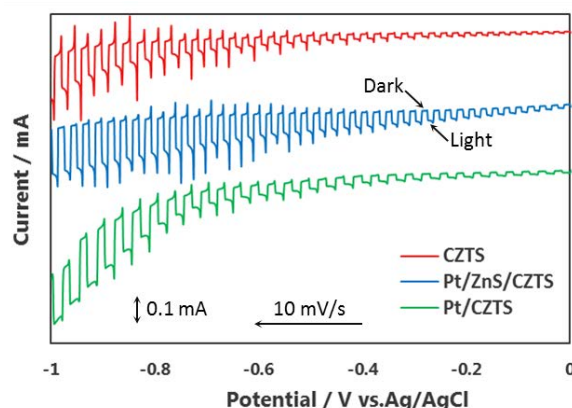


Fig. 1 Current-potential curves of the prepared electrode in $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 7.0$) under visible-light irradiation ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $420 < \lambda < 800 \text{ nm}$). The potential was swept at 10 mV s^{-1} toward the negative potential.

PdNi コア/Pt シェル触媒の合成と電位サイクル試験による ORR 活性変化

○樋口 峻哉¹, 奥野 鉦介¹, 溝上 幸太¹, 白井 瑛¹, 中村 拳¹, 大門 英夫¹, 土井 貴之¹, 稲葉 稔¹
(同志社大理工¹)

Synthesis of PdNi core/Pt shell catalyst and change of ORR activity with accelerated durability test
Shunya Higuchi,¹ Kousuke Okuno,¹ Kouta Mizoue,¹ Akira Shirai,¹ Ken Nakamura,¹ Hideo Daimon,¹ Takayuki Doi,
and Minoru Inaba¹ (Doshisha Univ.¹)

1. 目的

固体高分子形燃料電池のカソード触媒として用いられる Pt は高価で希少な貴金属であり, Pt 利用率と酸素還元反応(ORR)活性を向上させることによって Pt 使用量を削減する必要がある. 我々は高い Pt 利用率が得られるコアシェル触媒に着目し, カーボン担持 Pd コア/Pt シェル触媒(Pt/Pd/C)¹⁾を作製し, その電気化学特性を調べてきた²⁾. これまで, 電位サイクル耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT)により, Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性が向上することを報告した³⁾. この ORR 活性向上は, ADT により酸化還元電位が低い Pd コアが選択的に酸化溶出し, Pt シェルの再配列によって適切な圧縮応力が Pt シェルに発生したためと考えられる. 本研究では Pt/Pd/C 触媒の低コスト化を目指し, Pd に Ni を添加した PdNi コアを使用して Pt/PdNi/C 触媒を合成した. ADT による Pt/PdNi/C 触媒の ORR 活性の変化を調べ, Pt/Pd/C 触媒と比較して検討した.

2. 実験

オレイルアミンに Pd と Ni の前駆体である Pd(acac)₂ と Ni(acac)₂ をモル比 1 : 1 で溶解させ, カーボン担体 (Ketjen black EC 300J) を分散した. 還元剤である t-butylamine borane を加え, N₂ 中, 135°C で 1 時間還元して PdNi/C コアを得た. 得られた PdNi/C コアの原子組成は Pd₅₁Ni₄₉ であり, 金属担持率は 26 wt.% であった. 次に PdNi/C コアを硫酸水溶液中に分散し, Pt 前駆体である K₂PtCl₄ を滴下して置換反応により Pt/PdNi/C コアシェル触媒を得た. Pt/PdNi/C 触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRD, XRF, TEM および CV で行い, その ORR 活性を RDE 法で評価した. Pt/PdNi/C 触媒の ADT を 0.6 V(3 s)/1.0 V(3 s) vs. RHE の矩形波を用い, Ar 飽和した 80°C の 0.1M HClO₄ 中で 10,000 サイクル行った.

3. 結果および考察

合成した Pt/PdNi/C 触媒の CV を Fig. 1 に示す. 電位範囲 0.05 V-0.4 V vs. RHE で観測される水素脱離波から求めた Pt/PdNi/C 触媒の電気化学的表面積(ECSA)は 120 m²/g-Pt であり, Pt/Pd/C 触媒と同等の値であった. ADT 前後での Pt/PdNi/C 触媒の TEM 像を Fig. 2 に示す. ADT により, 平均粒径が 4.4 nm から 5.4 nm に増加し, 触媒粒子は丸みを帯びた形状に変化した. Pt/PdNi/C 触媒の ORR 質量活性は ADT によって向上したが, その値は現行の Pt/C 触媒を下回った(Pt/C: 255 A/g-Pt, Pt/PdNi/C: 157 A/g-Pt).

発表では, Pt/PdNi/C 触媒に対して高活性化プロトコル(Ar 飽和 0.1M HClO₄ 中, 80°C で 0.4 V(300 s)-1.0 V(300 s)の矩形波を 20~100 サイクル)で処理した結果も報告する. この高活性化プロトコルでは Pt/PdNi/C 触媒の ECSA 減少を抑制し, コア成分である Pd と Ni を酸化溶出させ, ORR 活性の向上が期待される⁴⁾.

本研究は NEDO 委託研究として行われた.

参考文献

- 1) J. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10955 (2004).
- 2) M. Inaba and H. Daimon, *ECS Trans.*, **50** (2), 65 (2012).
- 3) 大川他, 第53回電池学術会, 2F18, 福岡2012年11月.
- 4) 白井他, 第55回電池学術会, 2H19, 京都2014年11月.

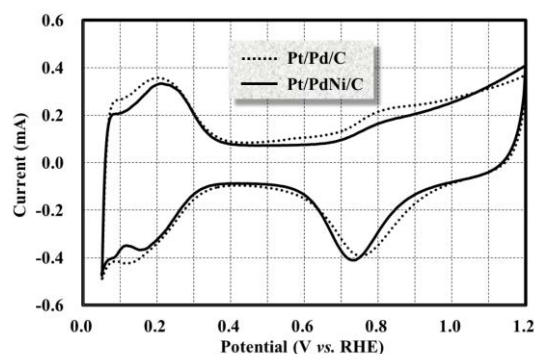
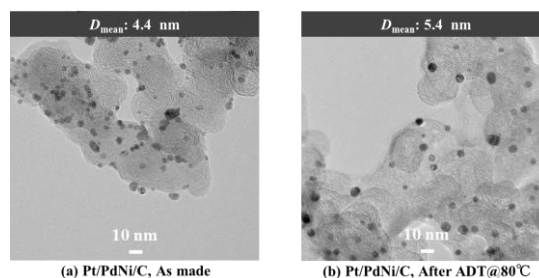


Fig. 1. CVs of Pt/PdNi/C catalysts.



(a) Pt/PdNi/C, As made
(b) Pt/PdNi/C, After ADT@80°C
Fig. 2. TEM images of Pt/PdNi/C catalysts before and after ADT@80°C.

不規則-規則 PtCo/C 触媒の耐久性と ORR 活性

○松井祐貴¹, 溝上幸太¹, 奥野紘介¹, 中村拳¹, 白井瑛¹, 大門英夫¹, 土井貴之¹, 稲葉稔¹,
(同志社大理工¹)

Durability and ORR activity of ordered and disordered PtCo/C catalyst

Yuki Matsui,¹ Kota Mizoue,¹ Kosuke Okuno,¹ Ken Nakamura,¹ Akira Shirai,¹ Hideo Daimon,¹ Takayuki Doi,¹
and Minoru Inaba¹ (Doshisha Univ.¹)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒には高価な Pt が使用されているため, Pt 使用量を削減して PEFC の低コスト化を進める必要がある. Pt 使用量の削減には Pt 触媒の酸素還元反応(ORR)活性を向上させることが必要であり, Pt と 3d 遷移金属 M(M: Co, Ni 等)からなる PtM 合金触媒が期待されている¹⁾. しかし, PtM 合金触媒では 3d 遷移金属 M の酸化還元電位が低く, PEFC の作動条件で容易に酸化溶出し ORR 活性が低下するため, 耐久性に課題がある. この課題に対し, PtM 合金を規則化させることにより ORR 活性の低下が抑制されることが報告されている²⁾. 本研究では不規則相と L1₀規則相の PtCo/C 触媒を合成してその耐久性及び ORR 活性を評価し, 規則化による影響を検討した.

2. 実験

オレイルアミン(OAm)に Pt(acac)₂ と Co(acac)₂ を溶解し, N₂ 雰囲気下, 300°C で 1 時間攪拌して PtCo ナノ粒子を得た³⁾. 洗浄後, PtCo ナノ粒子をカーボン担体(Ketjen Black EC 300J)に担持して PtCo/C 触媒を得た. 得られた触媒を 15% H₂/Ar 雰囲気中で熱処理し, OAm の除去と規則化を行った. PtCo/C 触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRF, XRD, TEM および CV で行い, 触媒の ORR 活性を RDE 法で評価した. 触媒の耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT)を矩形波電位サイクル(0.6 V (3 s)/1.0 V (3 s) vs. RHE, Ar 飽和 0.1 M HClO₄@80°C, 10,000 サイクル)を用いて行い, ADT 前後の ORR 活性を評価した.

3. 結果および考察

Pt:Co=50:50(at.%)で合成した触媒の組成を XRF で分析した結果, Pt₄₆Co₅₄(at.%)であった. 図 1 に, 合成した PtCo/C 触媒の XRD パターンを示す. 400°C で熱処理した PtCo/C 触媒は不規則相, 700°C と 900°C で熱処理した PtCo/C 触媒では超格子ピークが観測され(▼印), L1₀規則相を形成していることが示された. PtCo/C 触媒の TEM 観察を行い, その粒径を求めた結果, 400°C 処理で 5.4 nm, 700°C 処理で 5.8 nm および 900°C 処理で 6.0 nm であった.

ADT により, 400°C, 700°C および 900°C で熱処理した PtCo/C 触媒では Co がそれぞれ 85%, 38% および 49% 酸化溶出した. 図 2 に, ADT による PtCo/C 触媒の ORR 質量活性の変化を標準 Pt/C 触媒(粒径 2.8 nm, TEC10E50E, 田中貴金属工業製)と比較して示した. L1₀規則相の PtCo/C 触媒では ADT による ORR 質量活性の減少率が小さく, 耐久性が向上した. 規則化による PtCo/C 触媒の耐久性向上は, 高活性化に寄与する Co の酸化溶出が抑制されたためと考えられる. 発表では, PtCo/C 触媒の耐久性に与える粒径の影響も報告する.

参考文献

- (1) V. R. Stamenkovic *et al.*, *Nature Mat.*, **6**, 241 (2007).
- (2) D. Wang *et al.*, *Nature Mat.*, **12**, 81 (2013).
- (3) Y. Yu *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 2778 (2014).

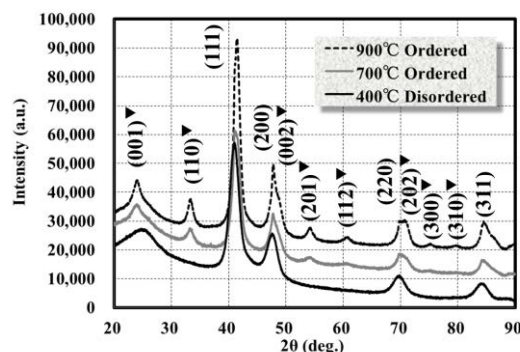


Fig. 1. XRD patterns of PtCo/C catalysts.

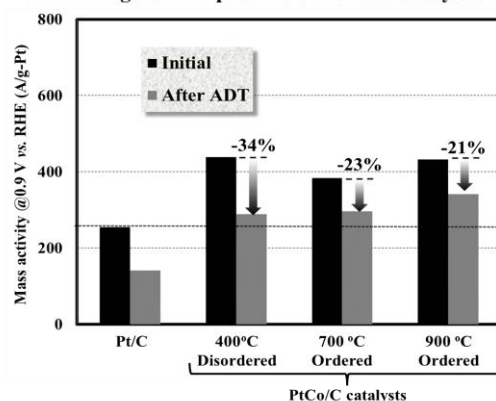


Fig. 2. ORR mass activities of Pt/C and PtCo/C catalysts.

5 V 級正極の作動温度変化に適する FSI イオン液体電解液と界面構築効果

○青木章人¹, 村上賢志², 齊藤恭輝², 東崎哲也³, 石古恵理子³, 河野通之³, 山縣雅紀¹, 石川正司¹ (関西大学化学生命工¹, 第一工業製薬², エレクセル³)

FSI ionic liquid electrolyte suitable for operating temperature change of 5 V cathode and interface formulation effect
Akito Aoki,¹ Satoshi Murakami,² Yasuteru Saito,² Tetsuya Higashizaki,³ Eriko Ishiko,³ Michiyuki Kono,³ Masaki Yamagata,¹ and Masashi Ishikawa² (Kansai Univ.,¹ Dai-ichi Kogyo Seiyaku², Elexcel³)

1. 目的

Li イオン二次電池における電極材料である導電助剤は活物質間の電子的接点改善や電気伝導率の向上に貢献しており、電池の性能が導電助剤の種類に左右されている。本研究室においてもこれまでに導電助剤の検討がなされ^{1,2)}、高電圧作動可能な $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極に対しても最適化して適用することで、FSI 系イオン液体中において安定作動することが実証されている¹⁾。しかしこの電極系でイオン液体を用いることによる界面への影響の詳細は未解明である。本研究では従来の材料に代わる導電助剤を導入するとともに、助剤を適用することで電解液の電極界面特性および影響を調査する。

2. 実験

電極構成材料として、活物質に LNM ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、導電助剤に VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber)、結着剤に PVdF (Polyvinylidene difluoride) を用いた。LNM と VGCF を乳鉢に入れて混合し、PVdF の NMP (*N*-methylpyrrolidone) 溶液を数回に分けて混合し、LNM, VGCF, PVdF の重量比が 85 : 8 : 7 になるようにスラリーを作製しアルミ箔に塗布した。それを 100 °C のオーブンで 12 時間、減圧乾燥した。セルはアルゴン雰囲気下のグローブボックスで二極式フラットセルとして組み立てた。正極として上記の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極、対極としてリチウムを用いた。本研究ではイオン液体電解液として MPPyFSI (*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide) に Li 塩として LiFSI を溶解させたもの (LiFSI/MPPyFSI) を用いた。比較のために有機系電解液として EC (ethylene carbonate) と DMC (dimethyl carbonate) を体積比 1 : 1 で混合したものに LiPF_6 を溶解させたもの (LiPF_6 / EC : DMC) を用いた。なお電解液の入れ替え試験を行うことで、FSI イオン液体電解液の界面構築効果を調査した。グローブボックスで組み立てたセルを室温にて 11 サイクルの充放電サイクルを行ってから、一つはそのまま環境試験を行い、もう一つは電解液を入れ替えてから環境試験を行った。入れ替えを行うセルをグローブボックスで解体してから電極を DMC で洗浄し、一晚減圧乾燥させた。乾燥させた電極は入れ替えた電解液を用いてセルを組んだ。

3. 結果および考察

60°C において、室温での充放電を含む 31 サイクル目の充電後のリーク電流を Fig. 1 に示している。図から確認できるように、LiFSI/MPPyFSI 系のリーク電流が最も小さい。電解液の分解が少なく、LiFSI/MPPyFSI 系の安定性を示している。一方で LiPF_6 / EC : DMC 系を用いて形成させた界面は LiPF_6 / EC : DMC 系を用いることで電解液の分解が非常に進行している。ただし LiPF_6 / EC : DMC 系で構築した界面はそのままでは比較的安定している。この界面上で LiFSI/MPPyFSI 系を用いて試験を行ったところ、数時間は LiPF_6 / EC : DMC 系に近いがそれから不安定化する。以上の結果からイオン液体系界面はもっとも副反応が少なく高温にも強いが、高温有機電解液系中では不安定化する。有機電解液系形成界面は高温である程度の安定性を示すが、高温では溶媒由来の補修が必要なため、イオン液体系に変えると不安定化すると推測される。

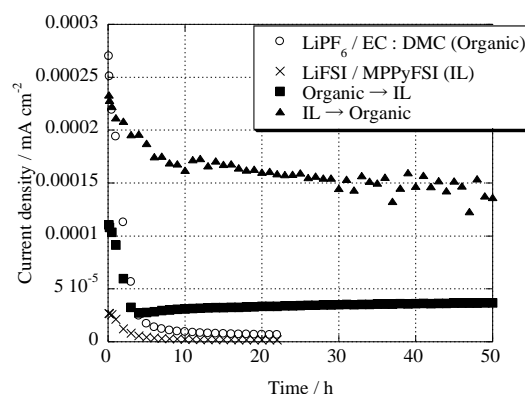


Fig. 1 Current density vs. time after charging at 1 C-rate for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in organic-based and ionic liquid-based electrolytes at 60 °C and electrolytes exchanged each other to be cycled at 60 °C.

(1) 塩谷尚行ほか, 第 52 回電池討論会要旨集, 1A07, p.8 (2011).

(2) 松井由紀子ほか, 電気化学会第 80 回大会要旨集, 2H06, p.233 (2013).

カチオン性界面活性剤分子エイコシルメチルビオロゲンの Au(111)電極上での電位応答挙動

○永田 泰平、田原 弘宜、相樂 隆正 (長崎大院工)

Potential dependent adlayer structure of a cationic surfactant, eicosyl methyl viologen, on Au (111) electrode
Taihei Nagata, Hironobu Tahara, Takamasa Sagara (Graduate School of Engineering, Nagasaki University)

1. 目的 電極電位の変化は、表面電荷(σ_m)、界面電場、イオン分布などの変化を伴って吸着種の配向・分子集合状態を変化させる[1]。例えば 4-pentadecyl pyridine は、Au(111)電極上において、吸着活性末端基の電位に応答した吸脱着と配向変化が駆動した可逆的な電位依存集合組織変化を起こす[2]。またファラデー過程によっても鋭い分子集合組織変換が誘導される場合があり、ビオロゲンは、ガス状吸着膜と二次元凝集単分子膜との間の一次相転移を起こす[3]。非ファラデー過程とファラデー過程が共役した電位駆動性の分子集合組織変化は、それぞれ単独の過程に比べて、動的制御多彩化と制御能向上を期待できる。

本研究は、ビオロゲンを末端基とし、アルキル長鎖を持つ分子 $C_{20}VC_1 \cdot 2Br^-$ (**1**, 図 1)が Au(111)電極上を示す電位応答の動的機構を解明することを目的とした。特に酸化還元による分子間相互作用の変化が吸着構造の変化に連動する機序の有無に注目した。

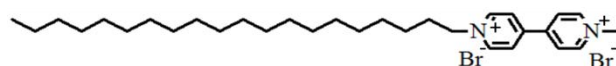


図 1 $C_{20}VC_1 \cdot 2Br^-$ (**1**)の構造

2. 実験 Au(111)電極上に **1** を次の操作で修飾した。支持電解質水溶液で満たしたラングミュアトラフの気液界面上に **1** を混合有機溶媒から展開し、表面圧を制御した状態で、電極を水平付着し、そのまま直ちに引き離した。残存した水滴を除去した後、修飾電極をセル中の 0.05 M KBr 水溶液にハンギングメニスカス(H-M) 配置し、Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極として、室温で電気化学測定を行った。

3. 結果および考察 図 2 に、Au(111)/ **1**-adlayer/0.05 M KBr 系のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。五つのカソード-アノードピーク対(P1-P5)が出現した。これらのピークのうち、ピーク電位及び Br^- 吸着領域から外れていることから、P4 がビオロゲンの一電子酸化還元によるものと推定した。さらに他の四つのピークを以下のように帰属した:P1 = Br^- とビオロゲン部位が協同的に起こした共吸着相変化、P2 と P3 = Br^- の吸脱着とそれに伴う表面再構成、P5 = **1** 相と Au 電極表面間隙への水貫入と離脱。さらに、全てのピーク電位が、電解質中の Br^- 濃度に依存し、濃度が大きいほど、negative シフトした。 Br^- 吸着領域にない P4 と P5 が、 Br^- 濃度に依存するのは興味深く、ビオロゲンへの Br^- が酸化体と還元体両方にバインディングするが強さが異なることを反映したものと考えた。ビオロゲンの反応量は、アルカンチオール単分子層密度と比較すると約 1/10 相当であった。P1 は、ビオロゲンや Br^- 単独では存在しない新しい応答であり、 Br^- 吸着層の上に **1** が再組織化する応答だと推定した。実際に、ジフェニルビオロゲンで同様の応答が起こることが、最近、東らによって見出されている[4]。吸着量を多層になるよう増やした系であっても、 Br^- の Au 表面再構成を伴った応答は完全には消えておらず、 Br^- の Au 表面への侵入が唆される。

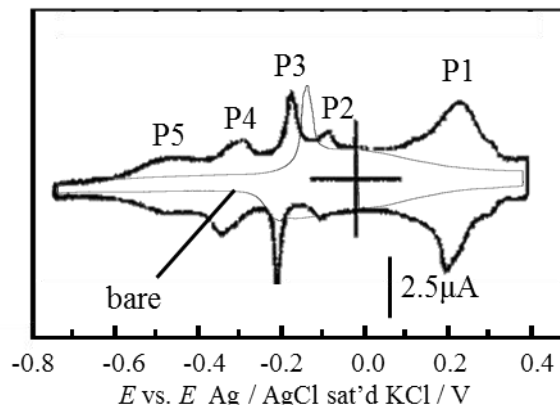


図 2 Au(111)/ **1**-adlayer/0.05 M KBr 系の CV ($v = 50$ mV/s)。細線は Au(111) / 0.05 M KBr 系。

4. 参考文献 [1] T. Sagara, In *Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Film* (Eds., K. Ariga, H. S. Nalwa), Chap. 13, 347, ASP-Valencia (2009). [2] T. Sagara, V. Zamlynny, D. Bizzotto, A. McAlees, R. MaCrindle, J. Lipkowski, *Isr. J. Chem.*, **37**, 197 (1997). [3] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir*, **27**, 13910 (2011). [4] T. Higashi, T. Kawamoto, S. Yoshimoto, T. Sagara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1320 (2015).

フルオロアルカンチオール保護金ナノ粒子修飾による電極表面反応場制御

○綾部 達也, 相樂 隆正 (長崎大院工)

Modification of Electrode Surface with Fluoroualkanehiol-Capped Au Nanoparticles for Regulation of Redox Reaction

Tatsuya Ayabe, Takamasa Sagara (Graduated School of Engineering, Nagasaki University)

1. 目的

表面修飾金属ナノ粒子を固定化した電極/溶液界面における電気二重層構造及び電子移動や触媒反応に関わるマイクロ環境は、ナノ粒子の素材、形、大きさだけでなく、ナノ粒子表面を修飾する分子によっても決定づけられる。修飾分子はアルキル鎖を持つものが多い。修飾膜のアルキル鎖相のかわりにフルオロアルキル鎖相を用いることは興味深い。フルオロアルキル鎖は、水ともアルキル鎖相とも親和性が低い相を与える。その特徴は、フルオロアルキル鎖が螺旋構造をとること、C-F 結合は局所的に大きな双極子を持つが、フルオロアルキル鎖が集合するとダイポールが互いに打ち消し合う配向となることに由来する。フルオロアルキル鎖相を、他の相とは分離した電子移動や酸化還元反応場として用いれば、機能性組織場の設計多様性を高め、特異なマイクロ環境の応用も期待できる。Au 電極表面のパーフルオロアルカンチオールの自己集合単分子膜の構造と機能を検討した例はある[1]が、Au ナノ粒子(Au-NP)を修飾したときの反応場を解析した例はない。

本研究ではパーフルオロデカンチオール(PFDT)保護 Au-NP を Au 電極表面上に固定化し、レドックス反応種選択的でかつ誘電率が低い電極表面反応場の形成と特性解明を目的とする。

2. 実験

PFDT 保護金ナノ粒子(PFDT-AuNP)を、文献[2]を参考にして Brust 法により合成した。金コアはほぼ球形で、平均粒径は 3.1 nm である。多結晶 Au 電極(表面積: 0.020 cm²)への PFDT-AuNP 固定化は、主に次の二つの方法で行なった。すなわち、多結晶 Au 電極を PFDT-AuNP の 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ 2-プロパノール(HFIP)溶液に 1 時間浸漬する方法(a)と、金ナノ粒子の保護剤である SAM をまず Au 電極上に作製し、その後 PFDT-AuNP の HFIP 溶液に 1 時間浸漬する方法(b)である。溶液種の酸化還元反応測定には K₃[Fe(CN)₆]などを用いた。参照極には Ag/AgCl/sat'd KCl を用い、室温で測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に、(a)または(b)で準備した Au 電極の 1.0 mM Fe(CN)₆³⁻存在下でのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。いずれの電極での応答も裸の電極の応答と比べると、可逆性が劣って準可逆であり、電流も小さかった。はじめに PFDT-SAM で Au 表面を修飾する(b)と、更にアノードピークとカソードピークの電位差が大きくなったが、十分ネガティブな電位領域での拡散限界電流波形と大きさには差がほとんどなかった。

Au/PFDT-SAM でのデータも併せて考察すると、PFDT は電極表面上でも Au-NP 表面上でも電子移動素過程の速度を下げることで、PFDT-AuNP の有無によらず半無限拡散層は同様に生じることがわかった。講演では、様々な修飾膜で合成した電極や、性質の異なるレドックス種を用いた結果も総合して議論する。

参考文献

- [1] C. A. Alves, M. D. Porter, *Langmuir*, **9**, 3507 (1993).
- [2] J. Im, A. Chandekar, J. E. Whitten, *Langmuir*, **25**, 801 (2009).

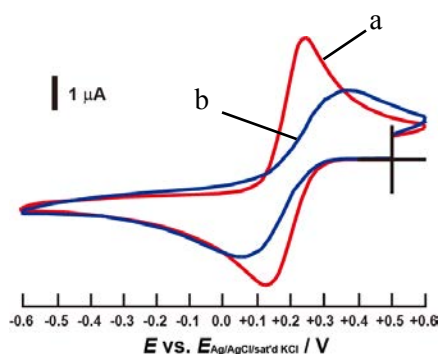


図 1 Au/PFDT-AuNP 電極(a)及び Au/PFDT-SAM/PFDT-AuNP 電極(b)の 1.0 mM Fe(CN)₆³⁻水溶液中での CV ($\nu = 0.10 \text{ V s}^{-1}$)。

電解酸化を用いた Prins 環化反応による含フッ素化体の合成

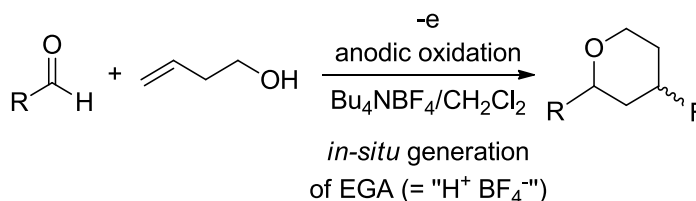
松本 浩一, ○山口 航志, 宮阪 敬太, 葉賀 文, 西脇 敬二, 柏村 成史 (近畿大)

Synthesis of Fluorinated Pyran Rings via Prins Cyclization of Aldehydes and Homoallylic Alcohols Using Electrochemical Oxidation

Kouichi Matsumoto, Kouji Yamaguchi, Keita Miyasaka, Fumi Haga, Keiji Nishiwaki, and Shigenori Kashimura (Kinki Univ.)

1. 目的

テトラヒドロピラン環骨格は天然有機化合物にしばしば含まれており、重要な骨格の一つである。アルデヒドとホモアリルアルコールに対して、酸反応剤を作用させることで、効率よくテトラヒドロピラン環を構築できる反応は Prins 環化反応と呼ばれ、これまでに多数の研究報告がある¹。この



Prins 環化反応において、求核剤としてフッ素を導入した例はそれほど多くはない。これまで報告されている例は、イオン液体²や $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ ³ を用いて Prins 環化反応によるフッ素化体を得る方法である。また、分子内に電子補助基と二重結合をもつ基質を Bu_4NBF_4 中で電解酸化を行うことで、同様のフッ素化体を得る方法も報告されている⁴。

一方、我々の研究グループでは最近、陽極近傍に生じる電解酸に着目した有機反応を報告している⁵。電解酸は、用いる支持電解質と溶媒の組み合わせで、その反応性を制御することができ、非常に有用な反応剤である。そこで本研究では、 $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の電解溶液から生じる電解酸が H^+BF_4^- (または等価体) であることに着目し、上述のプリンス環化反応によるフッ素化体の合成を簡単に行うことができるのではないかと考え研究を行ったので、その詳細を報告する。

2. 実験

隔膜付分離型電解セルの陽極にカーボンフェルト、陰極に白金板を装着して、両極の電解溶液として $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を加えた。陽極にアルデヒド(0.50 mmol)とホモアリルアルコール(0.50 mmol)を加え、0 °C において定電流で 1.5 F/mol 通電した (*in-cell* 法)。通電後、 Et_3N で反応を停止して、所定の方法で脱塩・精製を行い生成物の収率を求めた。

3. 結果および考察

アルデヒドとして octanal ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHO}$)、ホモアリルアルコールとして 3-buten-1-ol ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) を用いて電解酸化を行ったところ、フッ素が導入されたテトラヒドロピラン環を中程度の収率で得ることが出来た。生成物は *cis* 体と *trans* 体の混合物として得られ、*cis* 体が主生成物であった。

回転ディスク電極によるそれぞれの成分や反応系の酸化電位測定を行ったところ、反応系中で電解酸が生じている可能性を示唆する結果を得ることができた。また、あらかじめ電解溶液のみを酸化して電解酸を発生・蓄積した陽極室に、後からアルデヒドとアルコールを加えることでも同様の反応は進行した (*ex-cell* 法)。

発表では、支持電解質や溶媒などの条件検討や、置換基効果を含めた基質の適用範囲の検討結果なども含め報告する予定である。

(1) Recent review, C. Olier, M. Kaafarani, S. Gastaldi, and M. P. Bertrand, *Tetrahedron*, **66**, 413 (2010).

(2) (a) Y. Kishi, H. Nagura, S. Inagi, and T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, 3876 (2008). (b) Y. Kishi, S. Inagi, and T. Fuchigami, *Eur. J. Org. Chem.*, 103 (2009). (c) S. Inagi, Y. Doi, Y. Kishi, and T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, 2932 (2009).

(3) For example, J. J. Jaber, K. Mitsui, and S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.*, **66**, 4679 (2001).

(4) J. Yoshida, Y. Ishichi, and S. Ise, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7594 (1992).

(5) K. Matsumoto, H. Shimazaki, T. Sanada, K. Shimada, S. Hagiwara, S. Suga, S. Kashimura, and J. Yoshida, *Chem. Lett.*, **42**, 843 (2013).

ラマン分光法によるジアリールジスルフィドの電解酸化のその場モニタリング

松本 浩一¹, 島田 和明¹, ○宮本 侑¹, 森澤 勇介¹, 若林 知成¹, 菅 誠治², 柏村 成史¹,
吉田 潤一³ (近畿大¹, 岡山大², 京都大³)

in situ Raman Spectroscopic Detection of Arylbis(arylthio)sulfonium Ion Generated by Anodic Oxidation of Diaryl Disulfide at 195 K

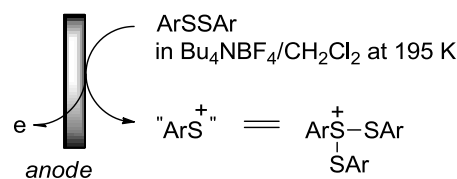
Kouichi Matsumoto,¹ Kazuaki Shimada,¹ Yu Miyamoto¹, Yusuke Morisawa¹, Tomonari Wakabayashi¹, Seiji Suga², Shigenori Kashimura¹, and Jun-ichi Yoshida³ (Kinki Univ.,¹ Okayama Univ.,² Kyoto Univ.³)

1. 目的

有機電解合成では、電極と有機化合物との間での電子の授受により活性種が生じ後続反応が進行する。この活性種の性質やその寿命(安定性)などをリアルタイムで知ることが出来れば、活性種を用いた反応開発を行う上で、有益な情報を与えてくれると考えられる。

本研究では、有機電解合成のシステムにラマン分光法を組み込み、低温電解反応中に生じる活性種の反応挙動や安定性の評価を *in-situ* で行うことができるシステムの構築を目的に研究を行った。

我々の研究室ではこれまでに、ジアリールジスルフィド(ArSSAr)の低温電解酸化反応に取り組むことで、生じる活性種の構造が $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ であることを明らかにするとともに(Scheme 1)、本活性種の反応挙動・安定性の検討や、いくつかの分子変換反応の開発を行ってきた¹。そこで本研究では、このArSSArの低温下での電解酸化反応をモデル反応とした。ラマン分光法を用いて電解反応のモニタリングを行い、このシステムが反応中間体の観測や反応系の最適条件(例えば最適通電量)を求めることができる手法として利用することが出来るかどうかを検討した。



Scheme 1. Anodic oxidation of ArSSAr (Ar = *p*-FC₆H₄) at 195 K.

2. 実験

分離型電解セルの陽極室にFig. 1に示すようなラマン測定を行うシステムを組み込んだ。電解溶液としてBu₄NBF₄/CH₂Cl₂溶液を両極に入れ、陽極にはArSSAr (Ar = *p*-FC₆H₄)を加え、198 Kにおいて定電流で電解酸化を行った。電解中の反応溶液を連続的にスペクトル測定して、活性種の検出や反応挙動についての解析を行った。

3. 結果および考察

電解酸化の通電量が増加するに従い、徐々に増加していくシグナルと減少していくシグナルが観測され、それぞれ系中で生成した活性種($\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$)と原料のArSSArに由来しているものと推測された。また、この活性種由来と思われるシグナルに注目したところ、ArSSArから $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ を調製するのに必要な理論的な通電量である0.67 F/mol付近までは順調にその濃度が増加していったが、この電気量を境に急激に減少することも明らかになり、本手法を用いることで、容易に最適通電量や活性種の反応挙動を評価することができた。

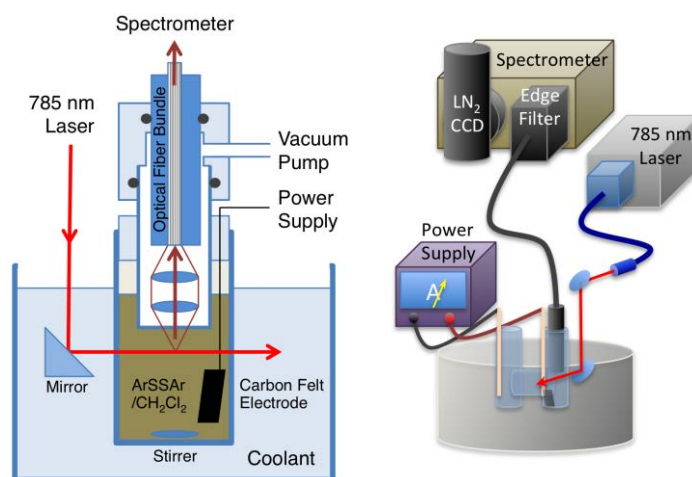


Fig. 1 Schematic of the optical probe operated at 195 K (left) for the *in situ* Raman spectroscopic measurement system (right).

(1) (a) J. Yoshida, Y. Ashikari, K. Matsumoto, and T. Nokami, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **71**, 1136 (2013). (b) K. Matsumoto, S. Suga, and J. Yoshida, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 2586 (2011).

Ru メタルナノシートと PtRu/C の複合触媒による耐 CO 被毒性と耐久性の向上

○滝本大裕、綾戸勇輔、望月 大、大西智弘、杉本 渉（信州大）

Improvement in CO tolerance and durability of PtRu/C by the modification with ruthenium-metal nanosheets
Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Tomohiro Ohnishi, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. 目的

定置用燃料電池システムの低コスト化を目的として、Pt-Ru/C 触媒の CO 耐性と耐久性を高める必要がある。Pt 原子と Ru 原子が粒子内で完全に混合している Pt_2Ru_3 粒子は、CO 耐性と耐久性が高い¹⁾。一方、粒子内の Pt 原子と Ru 原子が偏在している場合、十分な性能を引き出すことが困難である。我々は、 RuO_2 ナノシートを PtRu/C へ添加することで CO 耐性と耐久性を高められることを見出した。 RuO_2 ナノシートを水素雰囲気下で焼成した場合、シート形状を維持した Ru メタルナノシートが得られる²⁾。本研究では、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ より CO 耐性と耐久性が優れる触媒開発を目的として、Ru メタルナノシートと PtRu/C との複合触媒を合成した。

2. 実験

既報³⁾に従い合成した RuO_2 ナノシートコロイドを、PtRu/C(TEC66E50、田中貴金属工業(株)製)の水分散液へ Ru/Pt がモル比で 3/2 となるように混合し、 $\text{RuO}_2\text{ns-PtRu/C}$ を得た。これを H_2/N_2 流通下で 150°C (2 h) で焼成し、Ru メタルナノシートと PtRu/C との複合触媒(Ru メタル ns-PtRu/C)を合成した。300 ppm CO/H_2 混合ガスで飽和した 0.1 M HClO_4 (25°C)電解液を用いて、電極を 400 rpm で回転させながら 20 mV vs. RHE のクロノアンペロメトリーを行い、CO 被毒の経時変化を観察することで触媒の CO 耐性を検討した。触媒耐久試験は、三角波で 0.05–0.4 V vs. RHE の電位範囲を 100 mV s^{-1} で走査し 1000 サイクル行った。

3. 結果および考察

種々の触媒における 300 ppm CO/H_2 飽和 0.1 M HClO_4 中でのクロノアンペログラムを Fig. 1 (a)に示す。0 分での $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ は、純 H_2 中での HOR 電流に対応し、すべての触媒で同様であった。PtRu/C と $\text{RuO}_2\text{ns-PtRu/C}$ の 60 分後の $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ は、0 分後の $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ より約 30%も減少した。一方で、Ru メタル ns-PtRu/C の $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ は 60 分後でも 85%維持し、準定常な $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ に達する時間が最も早かった。PtRu/C と $\text{RuO}_2\text{ns-PtRu/C}$ の $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ は、耐久試験により約 20%劣化した(Fig. 1 (b))。Ru メタル ns-PtRu/C の $j(\text{CO}/\text{H}_2)$ は PtRu/C より 1.4 倍も高かった。Ru メタル ns-PtRu/C の耐久試験前後での CO 耐性と耐久性は、標準触媒能である市販 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ より優れていた。これらのことから、Ru メタルナノシートと PtRu/C の複合化は CO 耐性と触媒耐久性の向上に効果的であることがわかった。Pt 原子へ吸着した CO 分子は、Ru 原子に吸着した OH 基とのシフト反応により除去される¹⁾。Ru メタルナノシートは表面すべてが Ru 原子で構成され、PtRu 粒子のシェルに存在する Pt 原子との接触点が多い。PtRu/C の CO 耐性は、メタルナノシート化に伴いシフト反応がより進行したため向上したと予想できる。

【謝辞】本研究は NEDO の委託研究「定置用燃料電池システムの低コスト化のための MEA 高性能化（高濃度 CO 耐性アノード触媒の開発）」として行われた。

参考文献

1. T. Takeguchi, T. Yamanaka, K. Asakura, E. N. Muhamad, K. Uosaki, and W. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14508 (2012).
2. K. Fukuda, J. Sato, T. Saida, W. Sugimoto, Y. Ebina, T. Shibata, M. Osada, and T. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **52**, 2280 (2013).
3. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).

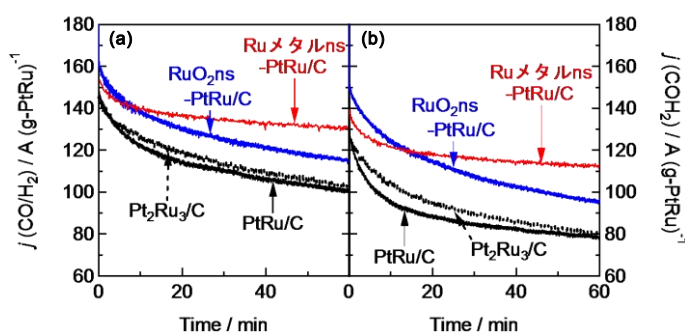


Figure 1. 300 ppm CO/H_2 混合ガス中における種々の触媒の(a) 耐久試験前、(b) 耐久試験後のクロノアンペログラム、0.1 M HClO_4 (25°C)、電極回転速度: 400 rpm、電極電位: 20 mV vs. RHE

IrO₂ ナノシートの創製と酸素発生反応活性

○石田貴信, 宮坂 衆, 綾戸勇輔, 望月 大, 清水 航, 杉本 渉 (信州大)

Synthesis of IrO₂ nanosheet and its oxygen evolution reaction activity

Takanobu Ishida, Syu Miyasaka, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Wataru Shimizu, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. 目的

次世代のエネルギーとして期待される水素の製造法の一つとして、シンプルな装置構成で大気汚染物質を排出しないクリーンな水電解が注目されている。しかしながら、酸素発生反応の大きな過電圧によるエネルギーロスが課題となっている。一般的に酸素極には IrO₂ や RuO₂ などの白金族元素の酸化物が使用されている¹⁾。とりわけ、IrO₂ は高い活性を有し、Ir をベースとした複合酸化物を使用した酸素極触媒が多数報告されている²⁾。本研究では IrO₂ の利用率の向上を目指し、粒子と比較し、大きな比表面積を有する IrO₂ ナノシートを合成した。得られたナノシートの酸性電解液中での酸素発生反応(OER)活性について検討した。

2. 実験

IrO₂とK₂CO₃を不活性雰囲気下で粉碎、混合後に錠剤成形した。Ar流通下750°Cで仮焼成し、再び粉碎、錠剤成形した。Ar流通下780°Cで本焼成し、層状イリジウム酸カリウム(K_{0.30}Ir_{0.93}O₂・nH₂O)を得た。得られた層状イリジウム酸カリウムを1 M HClを用いてプロトン交換(3 days)を行い、層状イリジウム酸(H_{0.30}Ir_{0.93}O₂・nH₂O)を得た。得られたH_{0.30}Ir_{0.93}O₂・nH₂Oをテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で振とう処理後(7 days)、遠心分離(2000 rpm, 30 min)を行い、上澄み液から単層のIrO₂ナノシートを得た。得られたナノシートを回転電極に滴下、試験電極を作製し、0.1 M HClO₄もしくは0.5 M H₂SO₄中での電気化学特性およびOER活性を評価した。

3. 結果および考察

得られたK_{0.30}Ir_{0.93}O₂・nH₂OのX線回折ピークから、K_{0.30}Ir_{0.93}O₂・nH₂O、IrO₂、Irの相が確認できた。これは未反応のIrO₂とAr流通下での高温焼成によるIrO₂の還元起因すると考える。これらの不純物はナノシート合成段階で分離除去できた。プロトン交換後に層状構造に由来するピークが低角にシフトし、水和プロトンとの交換による層間の拡大が示唆された。また、SEMによる観察を行い、プロトン交換による層間の拡大を視覚的に確認できた。振とう処理後の試料をAFMとTEMで観察した結果、横方向数μm、約1.5 nm程度の厚さを有するシート状物質が得られたことがわかった。

0.20-1.20 V vs. RHEの電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行い、IrO₂ナノシートの電気化学特性を評価した(Fig. 1)。IrO₂のナノ粒子と比較し、大きな酸化還元ピークが観察された。0.95 V vs. RHEと1.20 V vs. RHE付近のピークはアニオン種が異なる場合もシフトしないため、表面の酸化還元反応に起因するピークであると考えられる。0.80 V vs. RHE付近のピークはアニオン種の異なる電解液でシフトしたため、表面へのアニオン種の吸脱着に起因するピークであると考えられる。0.1 M HClO₄と比較し、0.5 M H₂SO₄で酸化還元ピークが大きく、IrO₂ナノシート表面に硫酸種が強く吸着することがわかった。

OER活性の評価のため、1.00-1.70 V vs. RHEの電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行った(Fig. 2)。0.5 M H₂SO₄では0.1 M HClO₄より低電位で、酸素発生し、約3倍の高い電流密度を示した。また、IrO₂ナノ粒子と比較し、OER開始電位はほとんど変化しなかったが、電流密度は増加した。よって、IrO₂をナノシート化することで、利用率の向上に成功したと考える。

参考文献

1. Y. Lee, J. Suntvich, K. May, E. Perry, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 399 (2012).
2. E. Antolini, *ACS Catal.*, **4**, 1426 (2014).

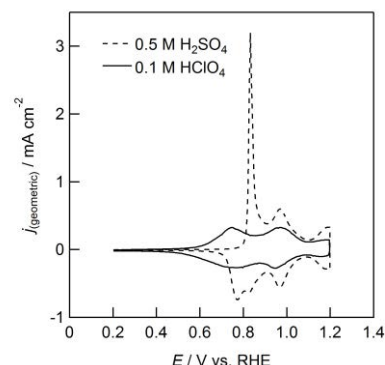


Fig. 1. Electrolyte dependence of IrO₂ns ($\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$, catalyst loading $25 \mu\text{g cm}^{-2}$, 25°C)

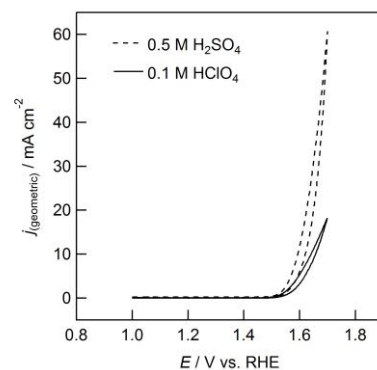


Fig. 2. OER activity of IrO₂ns ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$, catalyst loading $25 \mu\text{g cm}^{-2}$, 25°C)

くし形電極への水和 RuO_2 の直接電析とマイクロスーパーキャパシタ特性

○塩原菜摘, 綾戸勇輔, 望月 大, 牧野 翔, 杉本 渉 (信州大)

Electrodeposition of Hydrated RuO_2 onto Interdigitated Array Electrode for Micro Supercapacitor Applications
Natsumi Shiobara, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Sho Makino, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. 目的

近年、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 用電源として、マイクロスーパーキャパシタに期待が寄せられている。10 μm 幅の電極が 5 μm 間隔で配列した超小型くし形電極上に、メソポーラス Ru を電析後、電解酸化によりメソポーラス RuO_x へと変換することで、大容量マイクロスーパーキャパシタの作製が可能である¹。しかしながら、金属 Ru を電析後、電解酸化するという複雑なプロセスにより、得られたメソポーラス RuO_x の比静電容量は約 400 F g^{-1} にとどまった。そこで金属 Ru を経由せず、微小電極に対して直接水和 RuO_2 を析出させることで、マイクロスーパーキャパシタの更なる大容量化を期待した。本研究では、電極触媒反応を利用し、カソード近傍で pH を変化させることで酸化物を析出させる、カソード酸化物析出法を適用する。金属 Ru への還元電位と pH 変化を誘発する電極触媒反応の電位が近いこと、水和 RuO_2 を直接析出させるためには電析電位の精密な制御が必要である。

2. 実験

0.1 M RuCl_3 水溶液に 0.3 M NaNO_3 水溶液を混合した電析浴を用いた。電析電位を検討するため、作用極に市販の Au 基板のくし形電極、参照極に $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat.})$ 、対極に Pt メッシュをそれぞれ用いてリニアスイープボルタメトリーを行った。リニアスイープボルタモグラムから求めた電析電位を用い、電極間の短絡を防ぐために四極式のバイポテンシostatを用いて電析した。電析後の電極を超純水で洗浄後、40°C の超純水中で 3 日間静置し、150°C で 17 時間のアニール処理することでマイクロスーパーキャパシタを作製した。マイクロスーパーキャパシタの電気化学特性は、0.5 M H_2SO_4 中でのサイクリックボルタメトリーにより評価した。

3. 結果および考察

RuCl_3 水溶液に NaNO_3 水溶液を混合することで、 NO_3^- の還元反応による OH^- の生成と、それに伴う水和 RuO_2 の生成を狙った。

リニアスイープボルタモグラムにより決定した電析電位を適用し、バイポテンシostatを用いてくし形電極上に水和 RuO_2 を析出させた。この方法は、くし形電極を構成する 2 つの電極 (E_1 , E_2) に異なる電位を印加することで、電極間の短絡を防ぐ方法である。まず、 E_1 に電析電位 (-0.07 V vs. RHE) を、 E_2 に析出を防ぐための逆バイアス電位 (1.0 V vs. RHE) を印加し、 E_1 のみに水和 RuO_2 を析出させた。その後、2 つの電極への接続を反転させて同様に各電位を印加し、 E_2 のみに水和 RuO_2 を析出させた。この操作を数回繰り返すことで、マイクロスーパーキャパシタ ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{IDA}$) を作製した。

電析時間 5 分、電析回数 2 回で作製したマイクロスーパーキャパシタの電気化学特性をサイクリックボルタメトリーにより評価した (Fig. 1)。電析前のくし形電極と比較して、電析後のボルタモグラムは、水和 RuO_2 特有の矩形を示していることから、水和 RuO_2 が析出したと考えられる。比静電容量は 1.34 mF cm^{-2} となり、金属 Ru を経由して得られたメソポーラス RuO_x マイクロスーパーキャパシタ¹ の約 1/10 であった。電析時間 5 分、電析回数 6 回あるいは電析時間 15 分、電析回数 2 回で作製したマイクロスーパーキャパシタの比静電容量は、それぞれ 1.34 mF cm^{-2} 、 1.11 mF cm^{-2} となった。電析時間や電析回数を増やしても比静電容量がほとんど変化しなかったことは、電析量が変わらなかった、または緻密な膜が形成されたことを示唆する。

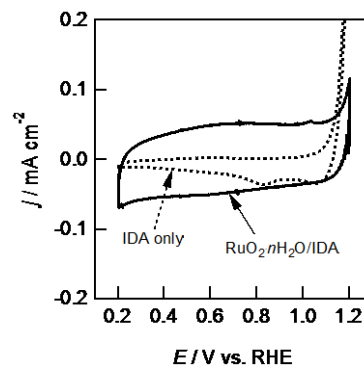


Fig. 1. 電析前のくし形電極 (IDA only) 及び作製したマイクロスーパーキャパシタ ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{IDA}$) のサイクリックボルタモグラム (50 mV s^{-1})

(1) S. Makino, Y. Yamauchi, and W. Sugimoto, *J. Power Sources*, **227**, 153 (2013).

IrO₂ ナノシート添加による Pt/C 触媒の耐久性向上

○宮坂 衆, 綾戸勇輔, 望月 大, 清水 航, 杉本 渉 (信州大)

Enhancement in durability of Pt/C electrocatalyst by the addition of IrO₂ nanosheets
 Syu Miyasaka, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Wataru Shimizu, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒には現在、白金ナノ粒子をカーボンに担持した Pt/C が使用されている。PEFC のコストのうち約 1/2 を電極触媒が占めているため、Pt 使用量を削減するために、酸素還元反応(ORR)活性と耐久性の向上が求められている。我々は、酸化ルテニウムナノシート(RuO₂ns)と Pt/C の複合触媒で、ORR 活性と耐久性を向上させてきた¹⁾。しかしながら、燃料電池の起動・停止時にかかる約 1.5 V の電位では RuO₂ ナノシートは安定ではなく、不安が残る。本研究では、酸性雰囲気下において 1.5 V vs. RHE の高電位耐久性を有する酸化イリジウムのナノシート(IrO₂ns)に着目し、IrO₂ ナノシートの添加量やナノシートサイズと ORR 活性・高電位耐久性の関係を検討した。

2. 実験

Pt/C(田中貴金属工業株、Pt:47.2 wt.%)分散液と層状酸化物を剥離して得た IrO₂ ナノシートコロイド溶液を、モル比 IrO₂ns:Pt=0.05, 0.3:1 になるよう均一混合し、蒸発乾固させ、IrO₂ns(0.05, 0.3)-Pt/C を得た。また、超音波照射によって IrO₂ ナノシートの微細化を行い、上記の手法で IrO₂ns(Small)-Pt/C を得た(IrO₂ns:Pt=0.05:1)。電解液は 0.1 M HClO₄ (60°C)を使用した。電気化学活性表面積(ECSA)は、サイクリックボルタモグラム(N₂脱気、 $E=0.05 \leftrightarrow 0.9$ V vs. RHE、 $v=50$ mV s⁻¹)の水素吸着波から算出した。ORR 活性は、回転電極法を用いたリニアスイープボルタメトリー(O₂飽和、 $E=0.05 \rightarrow 1.2$ V vs. RHE、 $v=10$ mV s⁻¹)から評価した。高電位耐久試験は、サイクリックボルタメトリー(60°C、N₂脱気、 $E=1.0 \leftrightarrow 1.5$ V vs. RHE、 $v=500$ mV s⁻¹)を最大 10000 サイクル行った。

3. 結果および考察

まず、IrO₂ ナノシートの添加が初期 ECSA と ORR 活性に与える影響と、その添加量依存性を検討した。IrO₂ns(0.05)-Pt、IrO₂ns(0.3)-Pt/C の初期 ECSA と ORR 活性は Pt/C と同程度であり(Fig. 1, 2)、IrO₂ ナノシートの添加による Pt の活性表面積の低下や ORR 反応阻害は認められなかった。高電位耐久試験後に ECSA が 70%保持されるサイクル数を Pt/C と比較すると、IrO₂ns(0.05)-Pt/C では約 2 倍、IrO₂ns(0.3)-Pt/C は約 1.8 倍であった(Fig. 1)。同様に、高電位耐久試験後の ORR 活性に注目すると、IrO₂ns(0.05)-Pt/C、IrO₂ns(0.3)-Pt/C 共に Pt/C の約 2.3 倍であった(Fig. 2)。高電位で腐食したカーボン担体から脱離した Pt 粒子を IrO₂ ナノシートが捕捉したと考えられる。

IrO₂ ナノシートの添加により、Pt/C の高電位耐久性は向上したものの、初期 ORR 活性は向上しなかった。そこで、RuO₂ns-Pt/C において初期 ORR 活性は RuO₂ ナノシートが小さい方が向上していることを踏まえ¹⁾、超音波照射によって IrO₂ ナノシートの微細化を行い、Pt/C と IrO₂ns:Pt=0.05:1 で複合化した。IrO₂ ナノシートの微細化前の大きさは 1 μm~数百 nm であるが、IrO₂ns(Small)では 200 nm~数十 nm となった。

IrO₂ns(Small)-Pt/C は、IrO₂ns(0.05)-Pt/C や Pt/C と比較して、初期 ORR 活性は約 20%向上した(Fig. 2)。ナノシートを微細化したため均一な複合状態となり、ナノシートの重なりや三相界面が増大したと考えられる。一方、IrO₂ns(Small)-Pt/C は IrO₂ns(0.05)-Pt/C と比較して ECSA の保持率及び ORR 活性の保持率は低下した(Fig. 1, 2)。ナノシートを微細化したことで隙間が生じ、カーボン担体から脱落した Pt 粒子がすり抜けたため、捕捉量が減少したと考えられる。

(1) C. Chauvin, Q. Liu, T. Saida, K.S. Lokesh, T. Sakai, and W. Sugimoto, *ECS Trans.*, **50**(2), 1583 (2013).

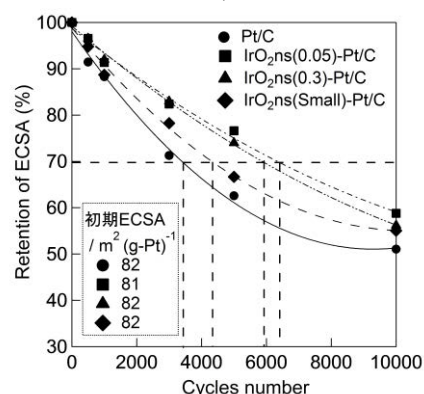


Fig. 1 Pt/C と各 IrO₂ns-Pt/C の初期 ECSA と ECSA 保持率

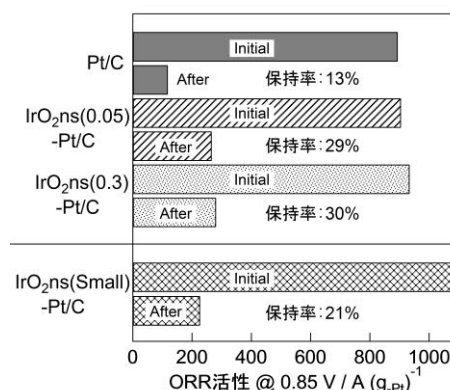


Fig. 2 Pt/C と各 IrO₂ns-Pt/C の起動停止耐久試験前後の ORR 活性と保持率

Li₂S-P₂S₅ 系電解質スラリーを用いた全固体リチウム二次電池の作製

○戸谷光尋, 森川桂, Phuc Huu Huy Nguyen, 武藤浩行, 松田厚範 (豊橋技科大)

Fabrication of all-solid-state lithium secondary batteries using an electrolyte slurry in the Li₂S-P₂S₅ system.
Mitsuhiro Totani, Kei Morikawa, Phuc Huu Huy Nguyen, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda
(Toyohashi Univ. of Tech.)

1. 目的

リチウム二次電池の大型化に向けて、安全性と信頼性を兼ね備えた全固体電池の実現が望まれている。Li₂S-P₂S₅ 系ガラスは、電解液に匹敵する高いリチウムイオン伝導性と広い電位窓を持ち、全固体電池用の硫化物固体電解質として注目されている。しかし、一般に Li₂S-P₂S₅ 系ガラスはメカニカルミリング(MM)法により調製され、処理時間や収量から実用に供するためには、より簡便で量産性の高い製造手法が求められる。我々はこれまでの研究で、原料をエチルプロピオネート(EP)中でボールメディアと振とう後、スラリーから回収される生成物に、真空乾燥と熱処理を行うことで、MM 法で合成したものと同程度の高い導電率を示す硫化物固体電解質が合成できることを明らかにしている¹。本発表では、EP スラリーから合成した Li₂S-P₂S₅ 系電解質を用いて作製した全固体電池について、充放電特性の評価結果を報告する。

2. 実験

Ar 雰囲気グローブボックス中で、出発物質の Li₂S と P₂S₅ がモル比で 3:1 となるように EP 中に分散させた。この分散液を、攪拌メディアである φ4 mm ジルコニアボール(約 100 個)と共に遠沈管に入れ、振とう機を用いて 1 日攪拌した。得られたスラリーを遠心分離機にかけ、粉末を回収した。この粉末を、室温、および 110°C で、12 時間真空乾燥させた後、XRD と Raman 分光法を用いて構造解析を行った。さらに、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ を正極活物質として用い、EP スラリーから合成した固体電解質と 70:30(重量比)で混合することで電極複合体を作製した。得られた電極複合体と合成した固体電解質を加圧成型することでペレットとし、Li-In シートを負極に用いて全固体電池を構築し、定電流充放電測定を行った。この際、従来用いられている MM 法で合成した硫化物固体電解質(75Li₂S・25P₂S₅ ガラス)を用いた全固体電池と特性を比較した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、EP スラリーから合成した固体電解質の Raman スペクトルを示す。MM 法で合成した固体電解質同様、原料のラマンバンドは消失し、418 cm⁻¹ に Li₃PS₄ 構造体に起因する PS₄³⁻ のラマンバンドが観測された。構造解析の結果から、結晶性の EP 前駆体を 110°C で真空乾燥することにより、非晶質の固体電解質が得られることが確認できた。

Fig.2 に、EP スラリーから合成した 75Li₂S・25P₂S₅ を用いた全固体電池の充放電曲線を示す。合成した固体電解質を用いた全固体電池は、100 mAhg⁻¹ の初期放電容量を示し、作動することが確認された。得られた 75Li₂S・25P₂S₅ 電解質の特性や充放電サイクル依存性などについては、当日報告する。

謝辞

本研究は(独)科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING)によって実施された。

(1) 森川他, 平成 26 年度 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集, D14 (2014)

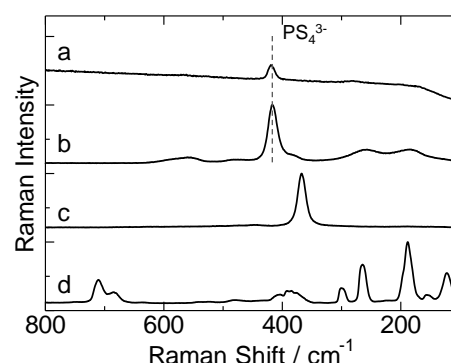


Fig. 1. Raman spectra of 75Li₂S·25P₂S₅ electrolytes prepared using ethyl propionate after drying at 110°C(a) and MM(b) and starting materials Li₂S(c) and P₂S₅(d).

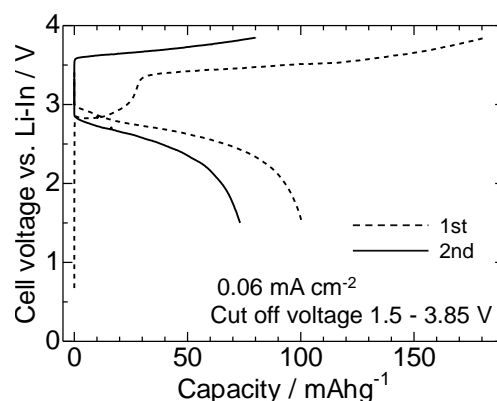


Fig. 2. Charge-discharge curves of all-solid-state Li-cell with the electrolyte prepared by the proposed method. The cell was tested under a current density of 0.06 mAcm⁻² at room temperature.

LiMn₂O₄ 合剤電極/水系電解液界面におけるリチウムイオン移動

○國米亮平, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志 (京大)

Interfacial lithium-ion transfer at the LiMn₂O₄ composite electrode/aqueous electrolyte interface
 Ryohei Kokumai, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

1. 目的

近年、安全性の観点から電解液に水溶液を用いた二次電池が見直されている。現行のリチウムイオン電池は電解液に有機溶媒を用いているため、安全性に問題があるだけでなく、有機溶媒の高いルイス塩基性のため、電極/電解液界面でのリチウムイオン移動の活性化障壁が高くなる¹。これまで、LiMn₂O₄ 薄膜/水系電解液界面のリチウムイオン移動の活性化エネルギーが低いことを報告している²。しかし、実際に電池に用いられる合剤電極における電極/電解液界面でのリチウムイオン移動はほとんど報告されていない。そこで本研究では、LiMn₂O₄ 合剤電極を用いて、有機電解液および水系電解液との界面でのリチウムイオン移動を調べた。

2. 実験

合剤電極を用いる場合、電極シート内での塗布ムラがあると電解液間での比較が難しい。そこで本実験では LiMn₂O₄ 合剤電極には市販電池用のものを用い、電極間での差ができるだけ無いようにした。有機電解液として 1 mol dm⁻³ LiClO₄/炭酸プロピレン (PC)、水系電解液として 1 mol dm⁻³ LiNO₃ 水溶液を用いた。電気化学測定は三電極式セルを用い、作用極に LiMn₂O₄ 合剤電極、有機電解液の場合の対極と参照極はリチウム金属、水系電解液での対極は白金メッシュ、参照極は銀/塩化銀電極 (飽和 KCl 溶液) を用いた。サイクリックボルタンメトリー測定を走査速度 0.05 mV s⁻¹、各電位で交流インピーダンス測定 (交流印加電圧 10 mV、測定周波数領域 100 kHz–10 mHz) を行った。

3. 結果および考察

1 mol dm⁻³ LiClO₄/PC 中でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。LiMn₂O₄ に特徴的な二対の酸化還元電流が認められた。1 mol dm⁻³ LiNO₃ 水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。有機電解液と同様に二対の酸化還元電流が見られたが、電流値は有機電解液と比べて大きく、それぞれの酸化還元対のピークセパレーションも小さくなった。これは水系電解液での電極/電解液界面抵抗の低さと高いイオン導電率による。また、各電解液中で交流インピーダンス測定を行った結果、いずれも電荷移動抵抗に帰属される円弧が見られ、同様の電位依存性を示した。電荷移動抵抗が極小となる電位で電荷移動抵抗を比較した結果、水系電解液での電荷移動抵抗は有機電解液の 1/100 程度であった。活性化エネルギーの比較については当日発表する。

4. 参考文献

- (1) I. Yamada et al., *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 502.
- (2) N. Nakayama et al., *J. Power. Sources*, **174** (2007) 695.

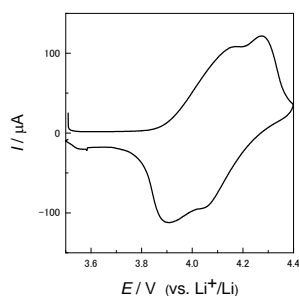


Fig. 1 Cyclic voltammograms of LiMn₂O₄ composite electrode in 1.0 mol dm⁻³ LiClO₄/PC.

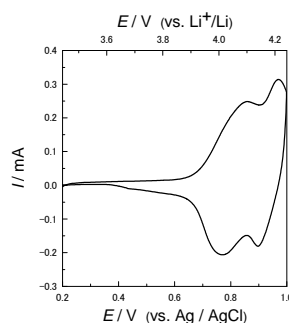


Fig. 2 Cyclic voltammograms of LiMn₂O₄ composite electrode in 1.0 mol dm⁻³ LiNO₃ aqueous solution.

電析 Pt 膜への水素の共析

○唐津晋也¹, 萩原泰三^{1,2}, 田口裕貴¹, 福室直樹¹, 八重真治¹ (兵庫県立大院工¹, 神港精機(株)²)

Hydrogen Codeposition in Electrodeposited Pt Films.

Shinya Karatsu,¹ Taizou Hagihara,^{1,2} Yuki Taguchi,¹ Naoki Fukumuro,¹ and Shinji Yae,¹
(U. Hyogo¹, Shinko Seiki Co., Ltd.²)

1. 目的

水溶液中の金属電析では、水素イオンや水が金属イオンと同時に還元されて生成した水素原子が共析する。我々は様々な電析金属膜中の水素について研究を行なっている¹。白金については、ジニトロスルファート白金(II)酸 (DNS)を金属塩とする浴から電析すると多量に水素が共析し、この水素によって誘起された超多量の空孔の効果により460 Kと比較的低温で粒成長すること²や、膜中の水素が7ヶ月の間の室温大気中放置により40%ほど脱離することを報告した。一方、テトラクロロ白金(II)酸塩 (塩化物)を用いる浴から電析した場合には、析出膜に含まれる水素が少なく、さらに大気中にめっき膜を放置すると数日でその90%が脱離する³。本研究では、電析Pt膜への水素の共析に浴組成とめっき条件が及ぼす影響を調べた。

2. 実験

基板にはTi板を用いた。DNS浴には26 mM (M: mol dm⁻³) H₂Pt(NO₂)₂SO₄水溶液 (pH 0.8, H₂SO₄)を、塩化物浴には24 mM K₂PtCl₄水溶液 (pH 0.8, HCl)を用い、定電流または定電位にて電析してPt膜を得た。これを基板ごと切り出し、めっき膜に含まれる水素量を昇温脱離分析(TDS)により測定した。室温大気中での水素脱離については、試料を2分割して析出直後と20時間放置後の水素量を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に得られた電析 Pt 膜の膜厚と膜に含まれる水素量の関係を示す。DNS 浴では膜厚と共に膜中の水素量が増加した。一方、塩化物浴で定電流電析すると水素量が膜厚に依存せず $0.8 \sim 3.1 \times 10^{-7}$ mol cm⁻² (Fig. 1 ○および▲)になった。定電流電析中の電位は、DNS 浴 5 mA cm⁻²では 0.04 ~ 0.08 V vs. Ag/AgCl、塩化物浴 5 mA cm⁻²では 0.05 ~ 0.15 V vs. Ag/AgCl、同じく 1.5 mA cm⁻²では 0 ~ 0.25 V vs. Ag/AgCl と、順に正電位側にシフトした。そこで DNS 浴を用いて、塩化物浴の定電流電析時と同じ貴な電位 (0.2 V vs. Ag/AgCl)で定電位電析を行った。得られためっき膜の水素量は定電流電析の場合とほぼ同じであった(Fig. 1 ■)。一方、塩化物浴を用いて、DNS 浴の定電位電析よりも卑な電位(-0.1 V vs. Ag/AgCl)で定電位電析を行ったところ、定電流電析の場合とは水素熱脱離スペクトルの形と水素量が大きく変化した。水素量は 0.9 μm で 5.6×10^{-7} 、1.8 μm で 10.4×10^{-7} mol cm⁻²(Fig. 1 ●)となり、DNS 浴と同じく膜厚に比例していることがうかがわれる。塩酸中の Pt 電極の電流-電位特性から、塩化物浴での定電流電析では水素吸着より貴な電位にあり、定電位電析では水素吸着よりも卑な電位にあったことが予想された。この吸着水素がめっき膜に共析し、膜厚増加と共に水素量が増えたと考えられる。一方、DNS 浴では、硫酸中の水素吸着よりも貴な電位で電析を行ってもめっき膜に比較的多量の水素が共析し膜厚とともに水素量が増えることから、水素の吸着に関係なく水素共析が起こると考えられる。塩化物浴を用いて 1.5 mA cm⁻²で定電流電析した Pt 膜を大気中に放置すると膜中の水素が 43%減少したのに対し、-0.1 V vs. Ag/AgCl で定電位電析した場合は 3%とほとんど減少しなかった。塩化物浴から電析した Pt 膜は大気中での水素脱離挙動も析出条件によって変化することがわかった。

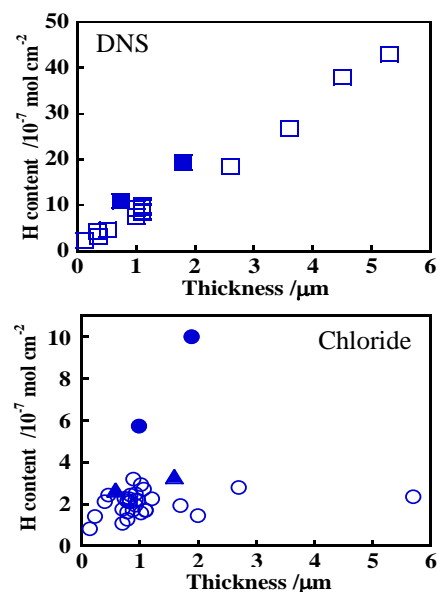


Fig. 1 Hydrogen content of electrodeposited Pt films. □: 5 mA cm⁻², ■: 0.2 V vs. Ag/AgCl, ○: 1.5 mA cm⁻², ▲: 5 mA cm⁻², and ●: -0.1 V vs. Ag/AgCl.

- (1) 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 深井 有, 表面技術, 63, 222 (2012).
- (2) 久永尚哉, 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 表面技術, 63, 596 (2012).
- (3) 唐津晋也, 八重真治, 久永尚哉, 福室直樹, 松田 均, 電気化学会第 80 回大会要旨集, 376, (2013).

配位子構造およびアニオン種を変化させた溶媒和イオン液体の物性と リチウム-硫黄電池への適用

○阿部真也、寺田尚志、上野和英、獨古薫、渡邊正義（横浜国大院工）

Physicochemical Properties of Lithium Solvate Ionic Liquids with Different Ligands and Anions and
Their Application to Lithium-Sulfur Batteries

Shinya Abe, Shoshi Terada, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe
(Yokohama National University)

1. 目的

近年、次世代リチウム二次電池の電解液として、その安全性や電気化学的安定性からイオン液体の利用に興味を持たれている。我々は Tetraglyme (G4)等の Glyme 類と Li[TFSA]等の Li 塩の等モル混合物 (Glyme - Li 塩錯体: $[\text{Li}(\text{Glyme})_1]\text{X}$) が高い熱安定性、高いイオン伝導性などのイオン液体的性質を示すことから溶媒和イオン液体と分類し、リチウム二次電池の電解液として機能することを報告してきた^{1,2}。本研究では本概念の拡張を図るため配位子構造やアニオン種の変化が等モル混合物の物性に与える影響を調べ、さらに電池適用を図った。

2. 実験

Fig.1 に示す Tetraglyme (G4) 及び G4Et (G4 の片末端のメチル基をエチル基に置換)と Li[TFSA]もしくは LiPF₆をそれぞれ等モル比で混合した $[\text{Li}(\text{Glyme})_1]\text{X}$ と HFE をおよそ 1 mol dm^{-3} となるモル比 Glyme:HFE=1:4 で混合し、電解液を調製した。これらの電解液の粘度・密度・導電率を測定した。これらの基礎物性を基にして、正極に硫黄-炭素化合物電極、負極にリチウムを用いてハーフセル[Sulfur/Ketjen black | Electrolyte | Lithium metal]を作製し、電流密度 139 mA/cm^2 (1/12C レート相当) で電池試験を行い、評価した。

3. 結果および考察

Table 1 に $[\text{Li}(\text{Glyme})_1]\text{X}$ (Glyme=G4 or G4Et, X=TFSA or PF₆)と HFE 希釈系の濃度・粘度・導電率を示す。

Table 1 Physicochemical parameter of $[\text{Li}(\text{Glyme})_1]\text{X}/\text{HFE}$

	$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\eta / \text{mPa s}$	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$
$[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSA}]$	2.75	106	1.6
$[\text{Li}(\text{G4Et})_1][\text{TFSA}]$	2.62	68.9	1.6
$[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{TFSA}]/\text{HFE}$	1.11	5.09	6.18
$[\text{Li}(\text{G4Et})_1][\text{TFSA}]/\text{HFE}$	1.09	2.97	7.57
$[\text{Li}(\text{G4})_1][\text{PF}_6]/\text{HFE}$	1.25	5.46	8.16

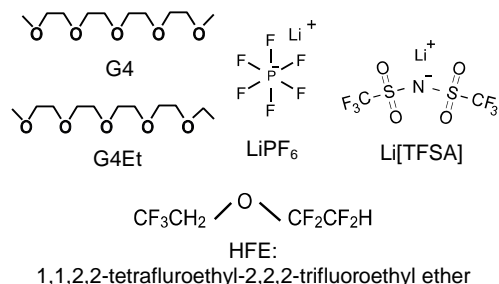


Fig. 1 Chemical structures of G4, G4Et, Li[TFSA], LiPF₆, and HFE

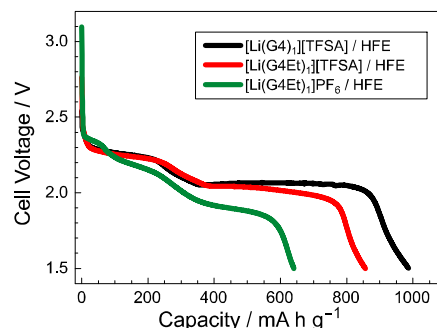


Fig.2 Discharge curves of 1st cycle of [Li | electrolyte | S/KB].

表より、配位子であるグライムの構造を G4 から片末端にエチル基を置換した G4Et にすることで Li[TFSA] との等モル比混合物の粘度が低下したもののイオン導電率には変化がみられなかった。これは、粘度とリチウム塩濃度のトレードオフによると考えられる。一方、低粘性 HFE による希釈を行った場合には、G4 系、G4Et 系ともに粘度が大きく減少し、イオン導電率が向上した。さらに Li 塩を TFSA 塩から PF₆ 塩に替えた系に関しては、ルイス塩基性のより低い PF₆ 系においてイオン導電率が高い結果となった。以上のことから添加溶媒による大幅な粘度低下、アニオン種のルイス塩基性がイオン導電率に効果的に作用することを明らかにした。Fig. 2 は、表の HFE 希釈溶液をリチウム硫黄電池の電解液に適用した時の初期放電曲線である。イオン導電率の最も高かった PF₆ 系では良好な特性は得られなかった。これは PF₆ アニオンが反応中間体のポリスルフィドアニオン(S_n²⁻)と副反応を起こすためと考えられる。また、G4Et 系でも 2 段目の放電容量が G4 系より小さくなった。したがって電解液の性能向上にはイオン導電率以外にもアニオンの安定性や錯体構造も重要であることが示唆された。発表では他の活物質との適合性も併せて議論する予定である。

参考文献： 1) K. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13211 (2011).

2) Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).

謝辞：JST-ALCAの援助によった。関係者各位に謝意を表す。

La₃Ni₂O₇ 緻密体を用いた導電率の再評価、及び導電率緩和法による 酸化物イオンの拡散係数と酸素の表面交換反応係数の評価

○足立善信, 畑田直行, 宇田哲也 (京大院工)

Re-evaluation of electrical conductivity of La₃Ni₂O₇ using dense pellets and
evaluation of its oxygen diffusion coefficient and surface exchange coefficient by electrical conductivity relaxation.
Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, and Tetsuya Uda (Kyoto University)

1. 目的

層状ペロブスカイト型構造を有する La₂NiO₄ や La₃Ni₂O₇ は 400-700 °C において 50-130 S cm⁻¹ 程度の電子伝導率を有するため中温域型燃料電池のカソード材料として期待されている¹⁻³。現在報告されているそれらの導電率は La₂NiO₄ ≥ La₃Ni₂O₇ の順であるが、導電率測定に用いられた試料の相対密度はそれぞれ >95%³ と ~54%¹ (密度非掲載の論文あり²) であり、La₃Ni₂O₇ の導電率が過小評価されている可能性がある。La₃Ni₂O₇ の熱力学的安定温度域は酸素分圧の増大と共に高温域になり、酸素分圧 1 atm では ~1350 °C まで安定となる⁴ので、酸素分圧 1 atm の 1325 °C で焼結を行うことで、より高い相対密度を有する La₃Ni₂O₇ のペレットを作製した。このようにして作製した La₃Ni₂O₇ 焼結体を用いて導電率を再評価し、更に導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と表面交換反応係数の評価を目指した。また、比較のため La₂NiO₄ の緻密体を作製し同様の測定を行った。

2. 実験

La₂NiO₄ と La₃Ni₂O₇ は固相反応法により作製した。La₂O₃ と NiO を化学量論比となるよう秤量し、ボールミルを 5-10 時間行った後 40 MPa で一軸成形した。成型体は大気中の 1000 °C 又は 1100 °C で 5 時間熱処理した。その後、再度ボールミルを行い同様の熱処理を計 2-4 回繰り返すことで La₂NiO₄ と La₃Ni₂O₇ を合成した。得られた La₂NiO₄ と La₃Ni₂O₇ はボールミルをそれぞれ 20 時間又は 100 時間行った後 200 MPa で平板状に一軸成形し、それぞれ大気中の 1350 °C で 10 時間、又は酸素中の 1325 °C で 20 時間焼結した。焼結体の表面を鏡面研磨した後、Ar/O₂ 混合ガス中で直流四端子法により導電率を測定した。

3. 結果および考察

La₂NiO₄ と La₃Ni₂O₇ の焼結の結果、それぞれ相対密度 100% 及び 72% のペレットが得られた。ただし、La₃Ni₂O₇ は単相ではなく微量の La₄Ni₃O₁₀ が含まれていた (図 1)。

酸素分圧 0.2 atm または 1 atm で導電率を測定した結果を図 2 に示す。La₂NiO₄ の導電率は文献値と良く一致したのに対し La₃Ni₂O₇ の導電率は文献値の 2-4 倍であり、La₃Ni₂O₇ の導電率は La₂NiO₄ の 2 倍程度であった。また、La₂NiO₄ の導電率は酸素分圧の増大と共に増大することが報告されているが³、La₃Ni₂O₇ も同様であることが分かった。一般的に導電率は試料の密度と共に増大するため⁵、La₃Ni₂O₇ の導電率の文献値との差異は試料の密度の差に起因すると考えられ、密度 100% の試料では更に高い導電率を示すと考えられる。

今後、より相対密度の大きな La₃Ni₂O₇ の緻密体を作製し、その導電率測定及び導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と表面交換反応係数の評価を行い、その結果を学会当日に発表する予定である。

- (1) G. Amow *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 538 (2006).
- (2) S. Takahashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2329 (2010).
- (3) Z. Li *et al.*, *Solid State Ionics*, **206**, 67 (2012).
- (4) M. Zinkevich *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **438**, 92 (2007).
- (5) J. Mizusaki *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 109 (1996).

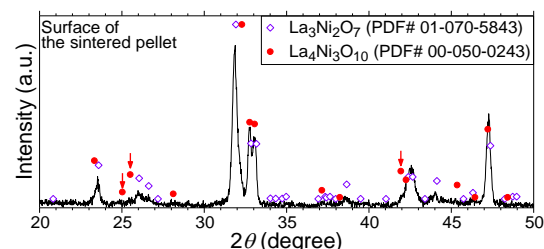


図 1 焼結後の La₃Ni₂O₇ の XRD パターン

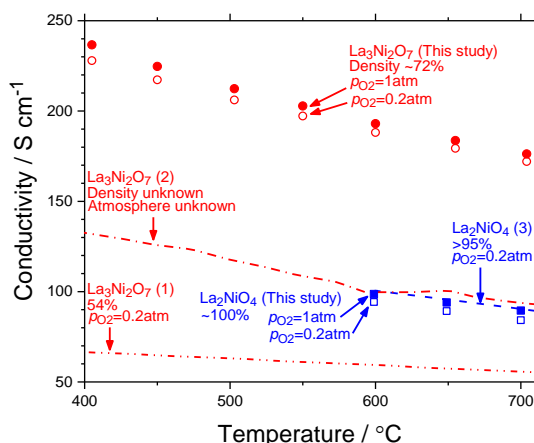


図 2 酸素分圧 (p_{O_2}) 0.2 又は 1 atm での La₂NiO₄ と La₃Ni₂O₇ の導電率の温度依存性

交流バイポーラ電解法に基づく導電性高分子ファイバーネットワーク形成

○小泉裕貴, 西山寛樹、富田育義、稲木信介（東工大院総理工）

Formation of Conductive Polymer Fiber Networks Based on AC-Bipolar Electrochemistry
Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

バイポーラ電極は低電解質濃度条件下、外部駆動電極間に設置された導体が外部電場(IR ドロップ)の影響により分極することで、電気回路に非接触でありながら駆動するワイヤレス電極である。また、複数個の導体を一挙にバイポーラ電極化できるほか、同一導体内に両極を有する特徴を活用することで、従来にない二官能性材料の創製が期待できる¹⁾。本研究では、交流電圧印加により生じるバイポーラ電極上において芳香族モノマーの電解酸化重合について検討した。

2. 実験

60 mm 離れた二枚の白金駆動電極間に二本の金線(ϕ 50 μm ×2 cm)を 1 mm 間隔で設置した。50 mM 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)、5 mM ベンゾキノン(BQ)、1 mM 過塩素酸テトラブチルアンモニウム(Bu_4NClO_4)を含むアセトニトリルまたはクロロホルム溶液を電解液として用い、駆動電極間にそれぞれ 30 V または 150 V の交流電圧(矩形波、5Hz、50 Hz)を印加することで、これら金線をバイポーラ電極化した(Figure 1)。バイポーラ電極上における EDOT の電解酸化重合の様子を光学顕微鏡にて観察した。また得られたファイバーの表面構造観察および元素分析は SEM と EDX を用いてそれぞれ行った。

3. 結果および考察

バイポーラ電極上における EDOT の電解酸化重合を検討した結果、短い周期で極が反転する交流電圧を用いることで、強い電位が印加された金線末端から外部電場方向に双方向的な導電性高分子ファイバーの成長が確認された。さらに成長したファイバーは近接すると同時に連結し、導体間をつなぐネットワーク構造を形成した(Figure 2a)。また高周波数を印加した条件では、生成するファイバーの本数は増加し、またファイバー間の連結の度合いも多くなった。比較実験として直流電圧を印加した結果、ファイバーは成長せず、またバイポーラ電極表面から電解発生オリゴマーが外部電場方向へと拡散する様子が観察された。以上の結果から、低支持電解質濃度条件下では、外部電場の影響により電解発生カチオン種(オリゴマー含む)が電気泳動し、バイポーラ電極表面から拡散してしまうが、短い周期で極が反転する交流電源を用いることで拡散距離が制限され、電場方向に沿ってファイバー状に電析するものと考えられる。さらに、溶媒の検討を行った結果、得られるファイバーのモルフォロジーに大きな変化が見られた(Figure 2b)。

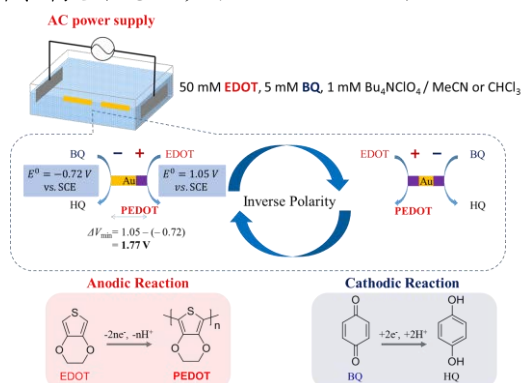


Figure 1. Schematic representation for bipolar electrolysis.

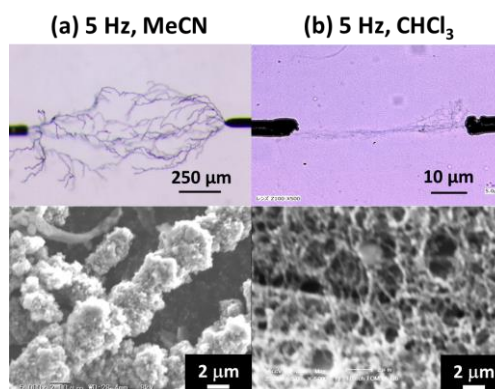


Figure 2. Optical microscope and SEM images of PEDOT fibers propagated in (a) MeCN and (b) CHCl_3 .

4. 参考文献

- (1) Y. Koizumi, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1245-1247.

PEFC 用 Ti 酸化物系 酸素還元触媒の反応機構の検討

○林智輝¹, 石原顕光², 上原直樹¹, 河野雄次¹, 松澤幸一¹, 光島重徳^{1, 2}, 太田健一郎¹
(横浜国大院工¹, 横浜国大 IAS²)

Oxygen Reduction Reaction mechanisms of Ti-oxide-based catalysts for PEFC
Tomoaki Hayashi,¹ Akimitsu Ishihara,² Naoki Uehara,¹ Yuji Kohno,¹
 Koichi Matsuzawa,¹ Shigenori Mitsushima,^{1,2} and Ken-ichiro Ota¹
 (Eng. Yokohama Nat. Univ.,¹ IAS Yokohama Nat. Univ.,²)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、起動停止が速く、小型化が可能という特徴を有する。そして、燃料電池自動車の市場投入が始まり、高い注目を集めている。しかし、現在その触媒として多量に使用されている白金は、高価、少資源量、カソードでの酸素還元反応(ORR)の触媒能不十分、白金そのものの溶解による性能の低下など、多くの問題を抱えている。そのため、今後 PEFC が本格的に普及していくためには、コスト、耐久性の問題を解決する必要があり、高価な貴金属を用いない、安定で安価な材料を用いた触媒の開発が求められる。筆者らはこれまで、酸性溶液中で安定な 4・5 族遷移金属酸化物に着目して研究を進め、含窒素有機金属錯体を出発物質とし、低酸素分圧下で酸化した触媒が高い酸素還元触媒能を有することを明らかにしてきた^{1,2}。しかし、未だその酸素還元反応機構に関しては明らかではない。本研究では Ti 酸化物系触媒について、回転リングディスク電極(RRDE)を用いた電気化学測定を行い、反応機構の検討を試みた。

2. 実験

オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン(TiOTPPz)に、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を重量比 6 : 4 で混合し、乾式ボールミルを行った。得た粉末を回転式電気炉にて 900°C で 2% H₂+0.05% O₂/Ar の低酸素分圧下で処理時間を変えて酸化処理を行い、酸化チタンベースの触媒粉末(Ti-CNO と表記)を得た。

触媒活性評価として、RRDEを用い、30°Cの0.1 M H₂SO₄酸性電解質中で5 mV s⁻¹で1.2~0.2 V vs. RHEの電位走査を行った。対極にはグラッシーカーボンプレート、参照極にはRHEを用い、酸素還元開始電位 E_{ORR} 、及び過酸化水素生成率 $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ を求めた。なお、 E_{ORR} は触媒重量で規格化した酸素還元電流密度が5 mA g⁻¹となる電位と定義した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、低酸素分圧下での酸化時間を変えて作製した Ti-CNO の、 E_{ORR} 及び、0.6 V での $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ を示す。 E_{ORR} は 0.5 h の酸化では約 0.98 V と高い値を示すが、酸化時間の増加とともに次第に低下する。また、 $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ は、0.5 h の酸化では約 3 % と白金系触媒³ に匹敵する小さな値を示すが、酸化時間の増加とともに次第に増加する。 O_2 の 4 電子還元反応(H_2O 生成)の標準電位 1.23 V は、2 電子還元反応(H_2O_2 生成)の標準電位 0.695 V より高い (Fig.2)。したがって、高い E_{ORR} は 4 電子還元が優先的に生じやすいことを示しており、 $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ が低いことと対応する。これらのことから、 E_{ORR} が高く、 $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ が小さな酸化時間が短い触媒上に、4 電子反応を優先する活性点が形成されていることがわかった。

謝辭

本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。関係各位に感謝いたします。

- (1) A. Ishihara et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).
- (2) T. Hayashi et al., *ECS Trans.*, **64**, 247 (2014).
- (3) K. Ono et al., *Electrochim. Acta*, **97**, 58 (2013).

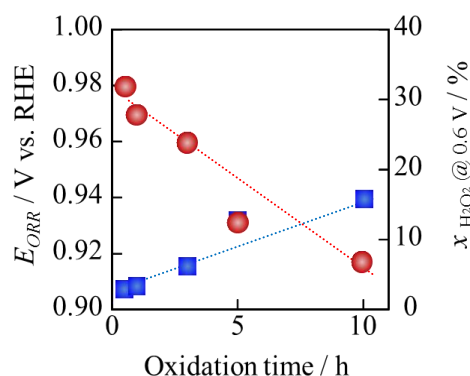


Fig.1 Dependence of onset potentials and rates of H₂O₂ generation at 0.6 V of Ti-CNOs on oxidation time.

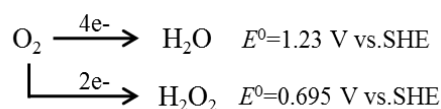


Fig.2 Reaction paths of ORR and standard electrode potentials.

白金基板上におけるメチルシクロヘキサンの電気化学的挙動

○井上達彦, 尾本洋二, 中村大樹, 轟直人, 和田山智正 (東北大)

Electrochemical behavior of Methyl Cyclohexane on Pt

Tatsuhiko Inoue, Yoji omoto, Hiroki nakamura, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

1. 目的

水素社会の実現に向けた研究課題の一つに燃料水素の貯蔵・搬送があげられる。有機ハイドライドは、高い貯蔵密度と搬送時における利便性の高さから有力な水素媒体と考えられている。中でもメチルシクロヘキサン($C_6H_{11}CH_3$:MCH)は常温で液体であり取り扱い比較的容易である。MCH を水素媒体として実用化するためには、脱水素反応を効率よく、オンサイトでできることが不可欠であり、そのための脱水素触媒開発が求められる。しかし、現在広く研究されている熱的プロセスによる脱水素反応はレスポンスに難があり、水素媒体としての応用へ向けた課題の一つと言える。一方、電気化学のプロセスでは印加電位により反応を自在に制御できる利点があるものの、MCH の電気化学的挙動はいまだ十分に議論はされていない。本研究では、MCH の電気化学的脱水素を見据え、その Pt 電極上での電気化学的挙動について検討した。

2. 実験

作用極として多結晶 Pt および Au 基板($\phi=13\text{mm}$ $t=1\text{mm}$)を、対極に Pt 線($\phi=0.5\text{mm}$)、参照極に銀・塩化銀電極($Ag|AgCl$)を用いた H 型電解セルを使用し電気化学測定を行った。0.1M $HClO_4$ 溶液を電解液として Ar ガスにより脱気した後、電位範囲-0.2~1.0V のサイクリックボルタンメトリ(CV)測定を行った。続いて電位を 450mV で保持し MCH を溶解度以上の濃度に相当する量(0.2ml)加え 15 分間攪拌し再度 CV 測定をし、その変化を検討した。また、エタノールの 2M $LiClO_4$ 溶液を用いて同様の測定を行った。反応生成物はガスクロマトグラフ(GC)やガスクロマトグラフ質量分析(GCMS)により評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に 0.1M $HClO_4$ 溶液中で測定した Pt 電極の CV 曲線(黒)に対して 0.2ml の MCH を加え電位掃引を 1~4 cycle 行った CV 曲線を比較して示した。MCH 添加後の 1st cycle 目では水素吸脱着領域が縮小するとともに 0.5V 付近に新たなピークが現れた。水素吸着領域の縮小と 0.5V 付近のピークの電荷量には対応関係があり、水素吸脱着領域の面積の減少は電極表面に吸着した MCH に起因している可能性がある。また、0.5V 付近のピークは 2nd cycle 以降では消失しており、Pt 電極表面上で生じた MCH の変化は不可逆的と推察される。

Fig.2 に Au を作用極として同一条件で測定した場合の CV 曲線を示した。Au 電極の場合 0.3V 付近に MCH に関係すると思われるピークが観測され、2cycle 以降もその強度は減ずるものの 4 cycle 目においても残存している。

発表では Pt および Au 電極の CV 曲線上に現れるピークについてより詳細に検討するため、GCMS により分析した結果に加えエタノール溶液を用いた場合についても述べる予定である。

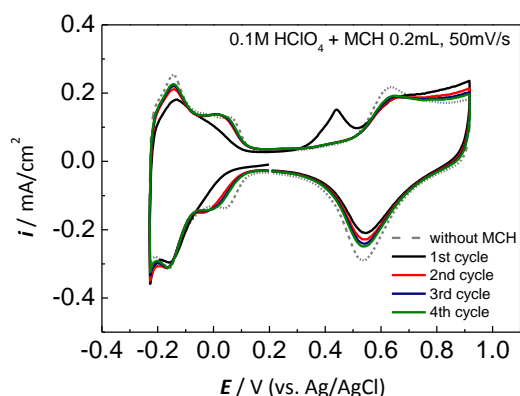


Fig.1 MCH の有無による Pt の CV 曲線の変化

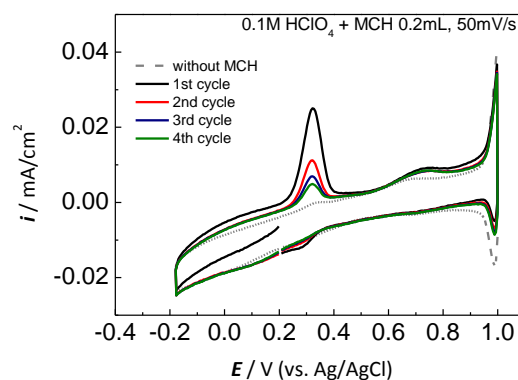


Fig.2 MCH の有無による Au の CV 曲線の変化

高原子価 Mn^{V} 酸化物 $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ の中性水溶液中における電気化学的挙動

○小林泰星¹, 青木芳尚^{1,2}, 國貞雄治¹, 辻悦司¹, 幅崎浩樹¹ (北海道大学¹, JST さきがけ²)

Electrochemical Behavior of High Valence State Mn^{V} Oxide $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ in Neutral Solution
Taisei Kobayashi¹, Yoshitaka Aoki^{1,2}, Masaharu Kunisada¹, Etsushi Tsuji¹, and Hiroki Habazaki¹
(Hokkaido Univ.¹, Presto JST²)

1. 目的

植物の光化学系 II における酸素発生中心は、 CaMn_4O_5 マンガン 4 核クラスターによって構成され、そこではわずか 0.12 V 程度の過電圧で酸素発生が進行することが知られている。この酸素発生過程では Mn の一部が高原子価 V 価状態に遷移し、これが重要な役割を担うとされる¹。このような高原子価金属酸化物では、金属 d 軌道の被占準位は酸素の p 軌道とエネルギー的に非常に近いため、 $d^n\bar{L}^0$ イオンの配置の他に $d^{n+1}\bar{L}^1$, $d^{n+2}\bar{L}^2$ といった Ligand-to-Metal-Charge-Transfer 状態が混成し、興味深い物性を発現する。本研究では、高原子価 V 価 Mn オキシ酸 $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ からなる $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ および $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ との固溶体 $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ を作製し、中性溶液中でアノード分極したときの電気化学的挙動を調べた。

2. 実験

BaCO_3 , MnO_2 および NH_4VO_3 を化学量論比で混合し、乾燥空气中 900°C で 8 h 焼成後、再び混合して同様の条件下で 48 h 焼成することで $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) を得た。 $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$, カーボンブラック (Valcan XC-72R) および PTFE バインダーを重量比で 9:1:1 となるように混合し、ニッケルメッシュとともに 15 MPa で一軸成形することで $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_2$ ペレット電極を得た。作製した電極をアノードに用いて 0.1 mol dm⁻³ NaClO₄ 電解溶液 (pH7.0) 中で水の電気分解をおこなった。電極試料は XRD, XAS および *in-situ* Raman 分光法により評価した。

3. 結果および考察

電気化学測定より、 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4)_2$ 電極について、1.4 V (vs. RHE, 以下同様) 以上で電流の立ち上がりが観察された。また、V ドープ量に比例してこの電位は増加した。アノード分極後の試料の XRD 測定から、 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ は Mn^{5+} の一部が不均化し、 BaMnO_3 および BaMnO_4 相が生成していた。一方 V ドープ試料については、1.69 V で 1 h 電解後も第二相の形成は見られなかった。 $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ および $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4)_2$ 電極について、アノード分極時の電極表面を *in-situ* Raman 分光法で観察したところ、CV においてアノード電流が流れ始める前の 1.19 V では、スペクトルに変化は見られなかった。しかし、アノード電流が流れ始める 1.54 V 以上では、O-O ペルオキシ結合の形成が見られた。これは $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ オキシ酸塩をアノード分極した場合、高原子価状態の Mn^{5+} よりも O^{2-} が選択的に酸化されて配位子ホール (\bar{L}^1) が生成し、これが水分子を酸化して O-O ペルオキシ結合形成を促進したと推測される。
(1)James P. McEvoy et al. Chemical Reviews, 2006, Vol. 106, No. 11

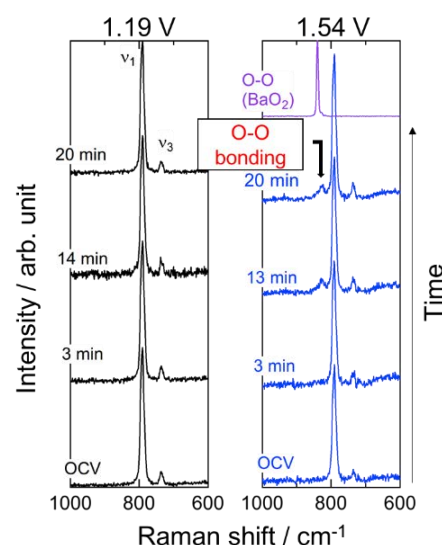


Fig.1 *in-situ* Raman spectra of $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ electrode during anodic polarization in 0.1 mol dm⁻³ NaClO₄ solution.

マリモカーボンを導電助剤として用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電気化学的特性

○早乙女和宏¹, 岩澤健太¹, 太田拓², 蒲生西谷美香², 安藤寿浩³, 江口美佳¹
(茨大工¹, 東洋大理工², 物質・材料研究機構³)

Electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with marimo carbon as a conductive material
Kazuhiro Soutome,¹ Kenta Iwasawa,¹ Hiraku Ota,² Mika Nishitani-Gamo,² Toshihiro Ando,³ Mika Eguchi¹
(Ibaraki Univ.,¹ Toyo Univ.,² National Institute for Materials Science.³)

1. 目的

チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)は、リチウムイオンの挿入/脱離時の体積変化が非常に小さいことから、リチウムイオン電池の負極活物質として注目されている。しかし、LTO の電子伝導性は非常に低いため十分な性能を得ることが難しい。そこで、我々は新規炭素材料であるマリモカーボン(MC)と複合化することにより、性能を向上させることを目的とした。MC は、核である酸化ダイヤモンドからカーボンナノフィラメント(CNFs)が球状に成長した炭素材料である¹。CNFs 間の空隙に LTO を析出させることで複合体を合成する。本研究では、均一な導電パスの形成により、LTO の性能向上が期待される LTO/MC 複合体の電気化学的特性について報告する。

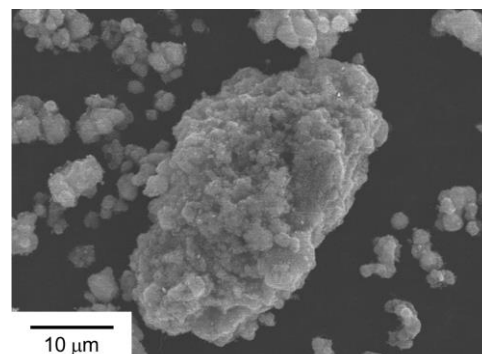
2. 実験

MC は、触媒として Ni 担持酸化ダイヤモンド、反応ガスとしてメタンを用いた CVD 法により合成した。そして、MC を 0.4 M LiOH 溶液に加え十分に分散させた。その後、過酸化水素、オルトチタン酸テトライソプロピルを加え、この溶液をオートクレーブに移し、12 h、130 °C で水熱合成を行った。固体生成物を遠心分離により分離し、洗浄、真空乾燥を行った。最後に、アルゴン雰囲気下で 6 h、400 °C で焼成し、LTO/MC 複合体を合成した。また、加える MC の量を変えることで、MC 含有率の異なる LTO/MC 複合体を合成した。電気化学的特性を調査するため、金属リチウムを対極としたコイン型セルを作製し、電流密度 0.1 C レートから 10 C レートの条件で定電流充放電測定を行った。

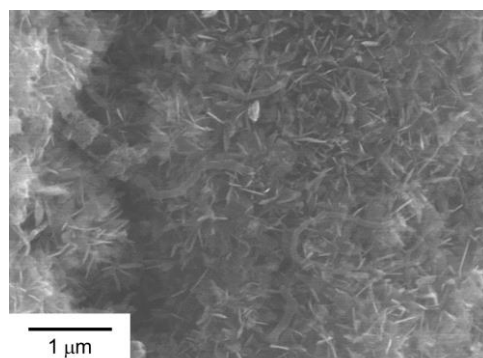
3. 結果および考察

Fig. 1. (a) (b)に LTO/10 wt% MC の SEM 像を示す。(a)から、MC の空隙を埋めるようにして LTO が析出している様子が観察された。また、LTO と MC を複合化した際に MC の球状構造が骨格となっていることが分かった。(b)から、LTO がナノシートの形態を持つことが分かった。そして、この LTO が MC の持つ CNFs と複雑に絡み合う様子が観察され、LTO と CNFs が良好な接触性を持つことが分かった。

Fig. 2.に LTO と LTO/10 wt% MC のレート特性を示す。全てのレートにおいて、LTO/10 wt% MC が高い放電容量を示した。特に、10 C レートでは LTO の放電容量が 44 mAh g⁻¹、LTO/10 wt% MC が 104mAh g⁻¹ と 60 mAh g⁻¹ 高い容量が得られた。MC の持つ CNFs が導電パスとして機能し、LTO の電子伝導性が改善されたことによると考えられる。



(a) Low magnification



(b) High magnification

Fig. 1. SEM images of LTO/10 wt% MC.

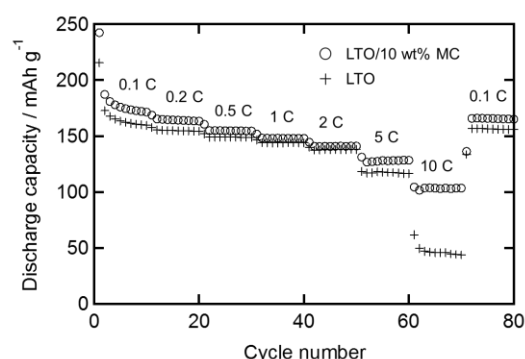


Fig. 2. Discharge capacity of LTO and LTO/10 wt% MC at different current rates. (1 C–10 C)

ビリルビンオキシダーゼを修飾した多孔質炭素インク組成の検討によるバイオカソードの出力向上の試みと電気化学インピーダンスによる特性評価

○岩下 梨沙¹, 星 芳直^{1,2}, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2}, 辻村 清也³
(東理大理工¹, 東理大総研機構², 筑波大³)

Characterization of Bio-cathode Composed of Bilirubin Oxidase-immobilized Porous Carbon by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Risa Iwashita,¹ Yoshinao Hoshi,^{1,2} Isao shitanda,^{1,2} Masayuki Itagaki,^{1,2} Seiya Tsujimura³
(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² University of Tsukuba.³)

1. 目的

我々はこれまでに、多孔質炭素インクを用いた印刷型バイオ燃料電池の開発を行ってきた。^{1,2} 本研究では、さらなる出力向上のためにバイオカソードに用いられる基板および多孔質炭素インクの組成に着目した。バイオカソードは、表面積が広く酵素を安定に包括可能な多孔質構造であることが望ましい。なおかつ、酵素・電解液・酸素の三相界面が形成されるための適度な撥水性が求められる。本研究では、基板としてカーボンペーパー (CP) およびカーボンクロス (CC) を用いた。また多孔質炭素インクのバインダーには、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やスチレンブタジエンゴム (SBR) を用いた。サイクリックボルタンメトリー、クロノアンペロメトリー及び電気化学インピーダンス法により電極の特性評価を行った。

2. 実験

MgO 鋳型炭素と、バインダーとして PTFE を 1:1 の割合で混合し、2-プロパノールを溶媒として加えた後、超音波分散機によって 10 分間処理することで、多孔質炭素インクを調製した。電極の基板には CP と CC の 2 種類を用いた。CP では多孔質炭素インクをスクリーン印刷した。CC では CC 上に多孔質インクをキャストした後、ヘラを用いて多孔質炭素を CC 内に押し込みながら、塗布することで、多孔質炭素電極を作製した。作製した電極にビリルビンオキシダーゼを滴下することで BOD 修飾電極とした。走査速度 10 mV/s, 測定電位範囲 0.7 V ~ -0.2 V でサイクリックボルタンメトリーを行い、測定電位 0 V, 測定時間 1000 s でクロノアンペロメトリーを行ない、電極を評価した。また、電気化学インピーダンス法により電極の特性評価を行った。

3. 結果および考察

図 1 にバインダーに PTFE を用いて作製した BOD 修飾電極のサイクリックボルタモグラムを示す。CC を用いたものでは、電流密度が -0.183 V vs. Ag/AgCl で -33.26 mA cm⁻² となり、CP を用いたものに比べて、約 2.8 倍大きな値となった。これは、多孔質炭素が CC 内部に入り込むことで、CC に比べて有効表面積が向上したためであると考えられた。図 2 に PTFE を用いて作製した BOD 修飾電極のクロノアンペログラムを示す。CC を用いたものでは、測定電位 0 V, 1000 s の電流密度が、-17 mA cm⁻² となり、CP を用いたものに比べて、約 5.6 倍大きな値となった。

CP および CC の電極構造および多孔質炭素内での酵素電極反応をより詳細に電気化学インピーダンス法によって評価した。詳細は当日報告する。

4. 参考文献

- (1) Isao Shitanda et al., *Chem. Commun.*, **49** (2013) 11110-11112.
- (2) Isao Shitanda, et al., *Electrochemistry*, in press.

5. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024 の助成を受けたものです。

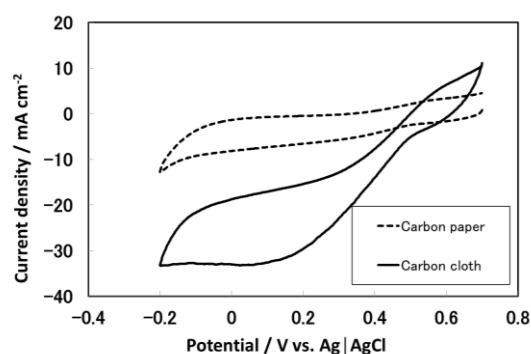


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Bio-cathode

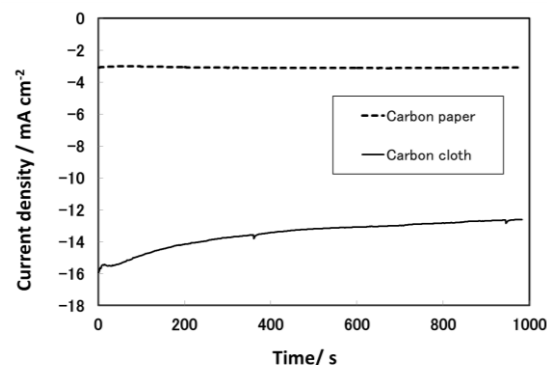


Fig. 2. Chronoamperogram of Bio-cathode

色素増感太陽電池における ITO および酸化チタン電極に対する大気圧プラズマ処理の効果
(静岡大学) ○小野寺透、金田晶悟、清水一男、昆野昭則

Effect of atmospheric pressure microplasma treatment of ITO and TiO₂ substrate
on performance of dye-sensitized solar cells

Toru Onodera and Shogo Kaneta and Kazuo Shimizu and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

1. 目的

プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池(DSSC)は軽量でフレキシブルな点から注目されているが、150 °C程度に焼成温度が制約されてしまうため、ガラス基板を用いて作製した従来の DSSC と比べ変換効率が低いという問題がある。本研究では、ITO および酸化チタン電極に対して大気圧プラズマ処理を行い、表面改質によるプラスチック色素増感太陽電池の高効率化を試みた。

2. 実験

ITO プラスチック基板に対して Ar ならび O₂ プラズマ処理を 1 分間行った。ITO 基板に低温焼成用酸化チタンペースト(Peccell PECC-01-06)をスキージ法により塗布し、ホットプレートを用いて 125 °C で 15 分間焼成した。基板上に形成した TiO₂ 膜に対してプラズマ処理を 15 分間行った。その後、0.3 mM に調整した N719 色素溶液に 22 時間浸すことで色素吸着を行い、色素溶液から取り出した後、TiO₂ 電極にスぺーサーを乗せ、白金対極を重ねてクリップで固定し、電解液(0.05 M iodine, 0.01 M lithium iodide, 0.6 M DMPImi 0.5 M tert-butylpyridine)を注入することで DSSC を作製した。

3. 結果および考察

ITO に対して Ar プラズマ処理により DSSC の J_{SC} は 3.81 mA/cm² から 4.80 mA/cm² に向上した。Ar プラズマ処理後の ITO 表面の接触角測定を行ったところ、接触角が 87 ° から 22 ° に低下していることが確認された。ITO 表面の親水性が向上したことによる ITO 基板と酸化チタンの密着性の改善が J_{SC} の向上の要因であると考えられる。

また、酸化チタンに対して Ar ならび O₂ プラズマ処理を行った DSSC はともに J_{SC} が向上し、20~40% 程度の変換効率の向上が確認された。次に酸化チタン表面の色素吸着量測定を行ったところ、プラズマ処理により色素吸着量が 7.03×10^{-8} mol/ cm² から 8.00×10^{-8} mol/ cm² に増加していることが確認された。また、XPS による表面解析により、両プラズマ処理ともに酸化チタン膜表面の Ti-O 結合の一部がより親水性の高い Ti-OH 結合へ変化していることが確認された。SEM による酸化チタン膜の観察や BET による酸化チタン膜の比表面積の測定より、酸化チタン膜の表面積の増加はなく、プラズマ処理によるエッチング効果は J_{SC} の向上の要因とは考えにくいことが確認できた。以上のことから、プラズマ処理により酸化チタン表面上における親水性の高い Ti-OH 結合の割合が増加したことで酸化チタン膜の親水性が向上し、色素吸着量が増加したことが J_{SC} の向上につながったと考えられる。

Table 1 Characters of DSSC after plasma treatment to TiO₂

	J _{SC} [mA/cm ²]	V _{OC} [V]	FF	E _{eff} %]
control	3.81	0.75	0.54	1.53
Ar plasma	4.8	0.74	0.56	1.99
O ₂ plasma	4.79	0.74	0.53	1.87

Table 2 Atomic concentration of O 1s peak on Titanium Oxide

	Atomic concentration[%]	
	Ti-OH	Ti-O
control	16.4	83.6
Ar plasma	21.3	78.7
O ₂ plasma	24.4	75.6

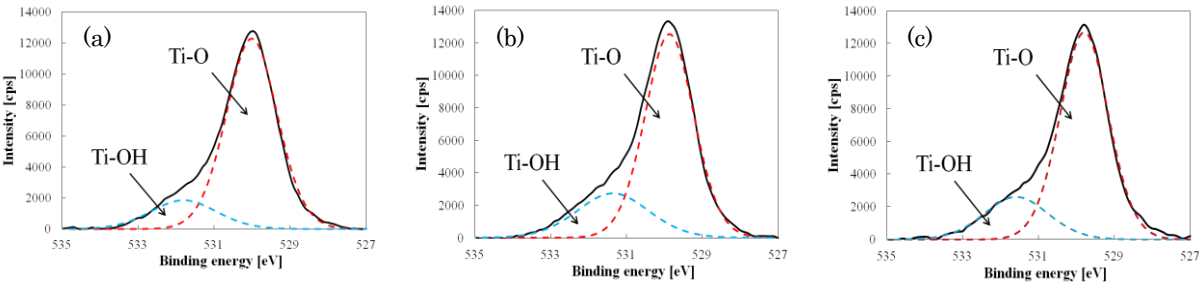


Fig.1 XPS Ti 2p peaks of TiO₂.control. (a) control sample, (b) treated by Ar plasma and (c) treated by O₂ plasma.

液液界面や細胞表面近接時におけるシアフォース制御 SPM の挙動

○小林 瞬, 原口 大輝, 安永 健治, 山田 弘 (防衛大)

Approach curves for liquid-liquid interface and living cells using a shear force based scanning probe microscopy
Shun Kobayashi, Daiki Haraguchi, Kenji Yasunaga, and Hiroshi Yamada (National Defense Academy)

1. 目的

我々はナノイオン選択性電極を用いたシアフォース制御走査電気化学顕微鏡(SECM)やナノピペットを用いた走査イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)により細胞表面を走査することで、細胞表面のイオンチャンネル分布などのイメージングを試みている。探針を振動させながら試料に近づけると、表面近くでシアフォースが働いて振動が減少する。ガラスなどの硬い試料にプローブを近接させた際に、電流値や振幅は急激に減少するのに対し、細胞などの柔らかい試料にプローブを近接させた際には、電流値や振幅は緩やかに減少する¹。今回は、細胞の代わりに液体を用いて液液界面におけるプローブ近接時の振幅変化や SICM や SECM の応答電流の挙動・振幅の大きさの影響について報告する。

2. 実験

プローブとして用いたキャピラリはキャピラリプーラーにより作成したのち、先端を加熱しキャピラリ先端の内径が小さくなるよう加工し、外径を $2\mu\text{m}$ 、内径を $1\mu\text{m}$ 程度にした。キャピラリ内部へ KCl 水溶液(0.1 M)及び Ag/AgCl の電極を入れ、SICM プローブとした。測定セルの底面に設置したガラス表面にシリコンオイル(KF-54, 信越化学工業株式会社)を入れたキャピラリを接触させることにより、微小液滴を形成させた。セルを KCl 水溶液(0.1 M)で満たし、Ag/AgCl 電極を設置した。シリコンオイルの液滴の直径は約 $60\mu\text{m}$ であった。前述のプローブをシリコンオイルの表面 $5\mu\text{m}$ 程の距離から近接させ、その際のプローブの振幅、および電流の変化を観察した。また、1,6-ジクロロヘキサン(A Johnson Matthey Company, UK)およびシクロヘキサン(和光純薬工業株式会社)においても同様の実験を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に KCl 中で SICM プローブをシリコンオイルに対し近接させたときのアプローチカーブを示す。(a)はプローブの振幅、(b)は電流の距離依存性を示す。振幅及び電流は硬い試料に近接させた際と比較すると、緩やかに減少していることがわかる。 $6\mu\text{m}$ から $1.7\mu\text{m}$ ほどまでは、振幅の大小に関係なく同様の割合で減少しているが、近接させるにつれて振幅が大きい順に減少の割合が緩やかになっていることがわかった。ガラスキャピラリを細胞表面に近接させたとき、先端と細胞表面は接触せずに細胞が変形することが知られており²、プローブが細胞表面を押し下げているためと考えられる。振幅が大きいほど減少量の変化が緩やかになっているということは、より遠い位置から表面を押し下げているためだと考えられる。また、1,6-ジクロロヘキサンおよびシクロヘキサンにおいては、プローブを近接させた際、電流はシリコンオイルと同様に減少しているのに対し、振幅の減少はわずかであった。また、シリコンオイルの粘度は1,6-ジクロロヘキサンの約 170 倍、シクロヘキサンの約 400 倍であった。これらのことから、液液界面においても、近接時のプローブの振幅および電流値は減少し、細胞へプローブを近接させた際と同様に緩やかな変化をすることがわかった。加えて振幅が大きいほどより緩やかに減少すること、液体の粘度が小さいほど振幅の減少量は少なくなることがわかった。

(1) H. Yamada, *Electrochem. Acta* 2014, 136, 233-239

(2) Clarke, R. W, et al. *J. am. Chem. Soc.* 2013, 135, 322-329

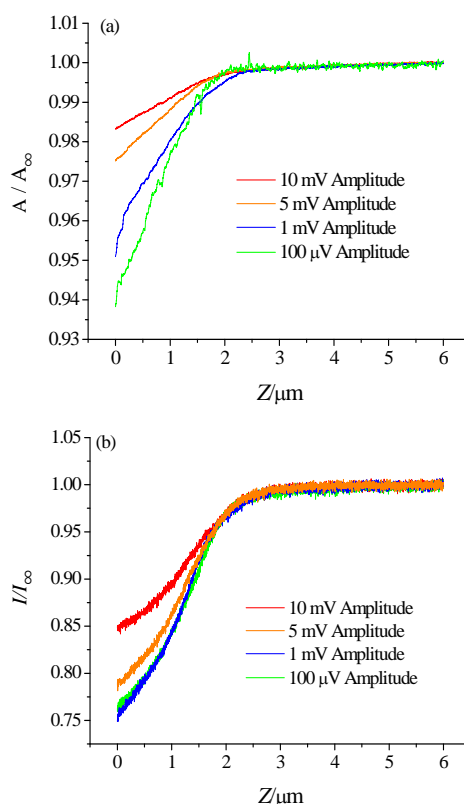


Figure. 1 振幅を変化させ、シリコンオイルに近接させたときのアプローチカーブ。(a)は振幅変化、(b)は電流の変化を示す。

液体窒素中でのレーザーアブレーションによる SiAlON ナノ粒子の作製と評価

○富谷 統一郎¹, 王 浩浩¹, 武田 隆史², 広崎 尚登², 佐々木 浩一³, 和田 裕之¹, 小田原 修¹
(東工大¹, 物材機構², 北大³)

Fabrication and Analysis of SiAlON Nanoparticles by Laser Ablation in the Liquid Nitrogen
Touichirou Tomiya,¹ Wang Haohao,¹ Takashi Takeda,² Naoto Hirosaki,² Koichi Sasaki,³ Hiroyuki Wada,¹ and Osamu Odawara¹ (Tokyo Inst. Tech.¹ Natl. Inst. Mater. Sci.² Hokkaido Univ.³)

1. 目的

液中レーザーアブレーションとは、液体中の試料にレーザーを照射してナノ粒子を作製する方法であり、実験が比較的容易、作製されるナノ粒子がコロイド溶液で得られるなどのメリットがある。しかし主に水中で行われるため、溶存酸素により試料の酸化が課題であった。

SiAlON 蛍光体とはセラミック蛍光体の一種である。SiN の Si と N の一部が Al と O に置換された物質であり、SiN と同様に α 型、 β 型が存在する。 α 型は籠状構造しており、その籠状部分に Ca などを賦活することで高温安定性を高めることが出来る^{1,2}。この Ca の一部を Eu などに置換することで蛍光特性を示す。 α -SiAlON は熱的・化学的に安定な蛍光特性を示し、従来の蛍光体に比べて黄赤成分の発光が強いなどの特徴を持つ³。これらより白色 LED への利用など、新規の蛍光体材料として期待されている。また、蛍光体をナノ粒子化することにより散乱光の低減、充填性の向上が期待できる。これらにより散乱による光強度低下を押さえ、放熱性の向上が見込まれる。しかし SiAlON は前述の通り機械的強度が高く、容易にナノ化できないことが課題であった。

以上の課題を解決するために、本研究では液体窒素中でのレーザーアブレーションにより SiAlON のナノ粒子を目指す。これにより窒素雰囲気中でのアブレーションが可能であり、溶存酸素による酸化の課題を解消が期待できる。また、それを通じて液体窒素中でのレーザーアブレーションの実験方法を確立し、評価することも目的としている。

2. 実験

液体窒素が気化しないよう、Fig.1 のように周囲を真空にした魔法瓶状の装置を使用した。ここに試料用インナー容器を入れ、レーザーを照射する。使用するレーザーは Nd:YAG レーザー(532 [nm]、10 [Hz])である。エネルギー密度 3.18 [J/cm²]のもとで 30 分間アブレーションを行った。

3. 結果および考察

液体窒素中でのレーザーアブレーションより Fig.2(a)の粒子を得た。Fig.2(b)は水中レーザーアブレーションにより作製した粒子である。エネルギー密度は 1.81 [J/cm²]であり、それ以外は液体窒素中と同条件でアブレーションを行った。当日は組成に関する XPS のデータや、より詳細な形状を含めた TEM-EDS の結果を報告する。

(1)K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack: *Nature*. **274**, 880-882 (1978).

(2)T. Ekstroem and M. Nygren: *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 721-732 (1996).

(3)J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen and R. Metselaar: *J. Solid State Chem.* **165**, 19-24 (2002)

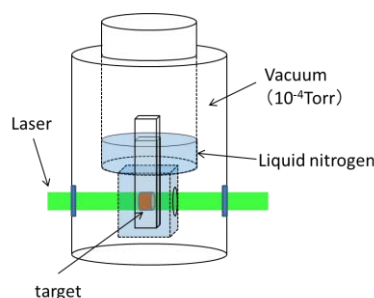


Fig.1. Schematic of equipment

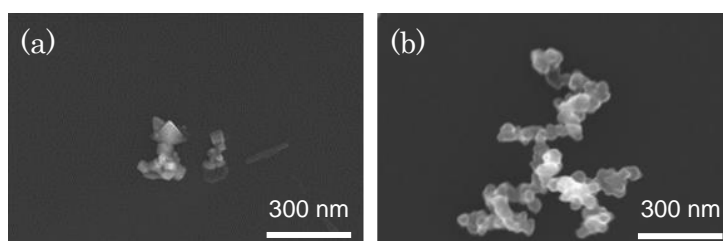


Fig.2. In liquid nitrogen (a) In water (b)

Redox capacitor with high energy density derived from quinone-doped zeolite-templated carbon

○Khanin Nueangnoraj (khanin@mail.tagen.tohoku.ac.jp)¹, 菅居 高明¹, 西原 洋知¹, 京谷 隆¹, 本間 格¹
(東北大・多元研¹)

1. Introduction

We present a simple method to achieve high energy density capacitor by doping zeolite-templated carbon (ZTC), which is a nanographene- based material having a very high specific surface area ($>3600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) together with a uniform pore size (1.2 nm) and ordered micropore structure¹, with two types of quinone, anthraquinone (AQ) and tetrachlorohydroquinone (TCHQ), having different redox potential.

2. Experimental

A preparation method for ZTC is described in detail elsewhere¹. To prepare the quinone-ZTC composite, the as-received organic compounds (AQ and TCHQ) were firstly dissolved in acetone. Then, ZTC was dispersed into the solution by sonication. The weight ratios of the quinones to ZTC were varied from 3:7 to 7:3. By the evaporation of acetone at 70 °C, the quinones would be introduced into the ZTC framework. The electrodes were prepared in the form of pressed pellets (ϕ 7 mm) using the quinones-ZTC composite and polytetrafluoroethylene (PTFE) as a binder. The weight ratio of the composite to the binder was 9:1. The electrodes were attached onto Au mesh current collector. They were characterized in 0.5 M sulfuric acid electrolyte using a three-electrode configuration, where Ag/AgCl electrode was used as a reference. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements were performed at room temperature with the N_2 gas bubbling. The current density was calculated based on the weight of one electrode, whereas the energy density was based on the total weight of both electrodes.

3. Results and discussions

Cyclic voltammograms (CVs) of the quinone-doped ZTCs with 30wt% quinone loading reveal the redox peaks, which correspond to the redox reaction of AQ (Fig. 1a) and of TCHQ (Fig. 1b). These results confirm that both of AQ and TCHQ were successfully introduced into ZTC. We have found that the amount of quinones loaded into ZTC can be increased up to 60 wt%, where the capacity of the functionalized electrodes reach their maximum resulting from the quinones adsorbed inside the nanochannels of ZTC. This loading amount is two-fold higher than that of the activated carbon (Maxsorb[®]) recently reported², which indicate that a large amount of the quinones, AQ and TCHQ, can be introduced into the ZTC framework and adsorbed inside its 1.2-nm pore. We have simply calculated that inside one supercage of ZTC, which has a diameter of 1.2 nm, approximately 3-4 of quinone molecules (AQ and TCHQ) can be adsorbed, which corresponds to 60wt% of loading. H-NMR analyses (not shown here) reveal that these quinone molecules in a nanopores of ZTC would had a less-ordered structure, which agree well with the results from XRD measurements indicating the less- crystalline or nanocrystalline of the quinones.

A hybrid redox capacitor using a couple of quinone-doped ZTC electrodes (with the loading amount of 60 wt%) was then assembled and characterized in the sulfuric acid electrolyte. The quinone/hydroquinone couple consists of AQ and TCHQ as the active materials with different redox potentials for proton insertion/extraction reactions, in which protons in the electrolyte will play a role of charge carrier. This mechanism, where protons are shuttled back and forth between two electrodes upon charge/discharge, can be regarded as a *proton rocking-chair* system². The assembled hybrid capacitor exhibits a high energy density of 30.6 Wh kg^{-1} , with an operating voltage of 1.4 V. This value is even superior to the activated carbon-based capacitors working in an organic electrolyte.

References

- (1) Z.X. Ma, and T. Kyotani, *Chem. Commun.* **36**, 2365 (2000).
- (2) T. Tomai, S. Mitani, D. Komatsu, Y. Kawaguchi and I. Honma, *Sci. Rep.* **4**, 3591 (2014).

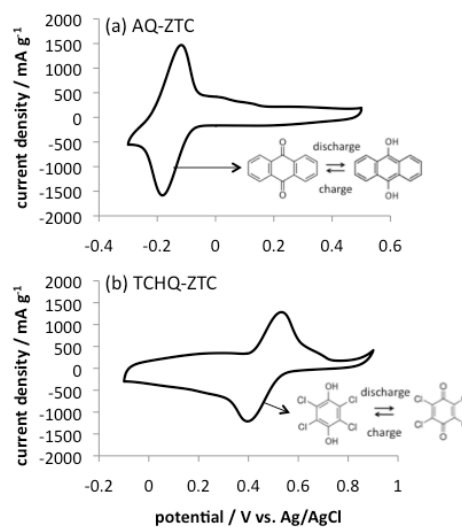


Fig. 1 – CVs of quinone-doped ZTCs with the corresponding redox reactions.

スパッタ・アニール法による金ナノ粒子修飾電極の作製とアルギン酸燃料電池への応用

○十朱 仁¹, Vu Thi Huong², 吉川 裕之^{1,2}, 民谷 栄一¹ (阪大院工¹, JST, CREST²)

Fabrication of Au nanoparticle modified electrodes by sputter-annealing method and application to the alginate fuel cell

Hitoshi Toake¹, Vu Thi Huong², Hiroyuki Yoshikawa^{1,2}, and Eiichi Tamiya¹ (Osaka Univ.¹, JST, CREST²)

1. 目的

われわれはナノ構造電極を用いて食料と競合しないアルギン酸などの褐色藻類の構成物質を、電気エネルギーや有用物質に変換する燃料電池の開発に取り組んでいる^[1]。ナノ構造電極に触媒となる金ナノ粒子 (AuNPs) を修飾する際、あらかじめ合成した金コロイドを電極に修飾していたが、この方法では AuNPs 間の静電反発により、修飾密度が制限されるという問題点があった。そこで、スパッタした金薄膜をアニール処理によりナノ粒子化する手法で電極表面に AuNPs を修飾し、アルギン酸燃料電池を構築して、電力特性を解析した。

2. 実験

電極の基板材料となるカーボンシートの片面に、親水化処理をしたカーボンナノチューブ (CNTs) 分散液を滴下して CNTs 層を作製した。その後、CNTs 層に金をスパッタし、400 °C で 2 時間アニールした。この電極をアノードとして燃料電池を構築し、金スパッタ時間と CNTs 担持量をパラメータとして、アルギン酸を燃料としたときの電力特性を最適化した。

3. 結果および考察

CNTs 層上に金をスパッタ・アニールした後の SEM 像を図 1 に示す。CNTs 上に高密度に修飾された AuNPs が観察され、単位面積当たりの AuNPs の数は、金コロイドで作製した場合と比べ約 3 倍増加した。また、金スパッタ時間と最大電力密度の関係を調べたところ、金スパッタ時間が 3 秒のとき、AuNPs のサイズは 15 nm 程度であり、この電極が最も優れた電力特性を示し、金コロイドで作製した場合と比べると約 2 倍の電力密度が得られた (図 2)。また、CNTs 担持量を最適化した結果、担持量 1.0 mg/cm² の電極が最も優れた電力特性を示した。

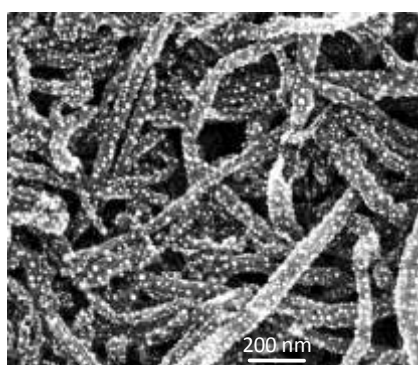


図 1 スパッタ・アニール法で CNTs に修飾した AuNPs

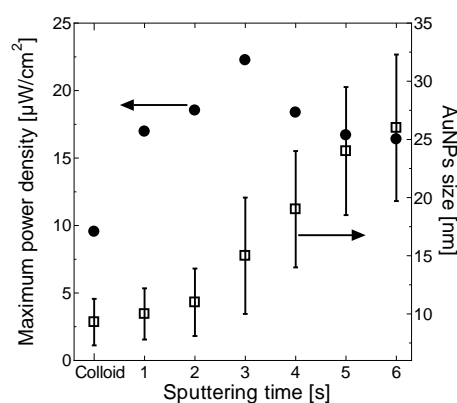


図 2 最大電力密度と AuNPs サイズの金スパッタ時間依存性

参考文献

[1]: Le Quynh Hoa, et al. ChemCatChem, 2014, **6**, 135–141.

光誘起ガス発生圧力を用いたポンプレスマイクロ流体バイオチップの開発

○川端 亮介¹, 山中 啓一郎¹, 斉藤 真人¹, 民谷 栄一¹ (大阪大学¹)Development of pumpless microfluidic biochip using light-induced-gas generation sheet
Ryosuke Kawabata,¹ Keiichiro Yamanaka,¹ Masato Saito,¹ and Eiichi Tamiya¹(Osaka Univ.)

1. 目的

現在、医療や食品等さまざまな分野で PCR を用いた遺伝子検査が行われているが、Point-of-care-testing(POCT)に対応したシステムが確立されておらず、簡便・迅速・小型な検査手法が求められている。すでに、本研究グループでは、マイクロ流体デバイスを用いた PCR が実現され、反応時間の短縮を達成している。一方、マイクロ流路内を用いた送液のためにポンプ機構が必要となっており、小型化、簡便性といった面で未だ課題が残されている。本研究では、この問題を解決するため、新たな送液法の開発を目指し、光照射により発生するガスを駆動力として送液を行うマイクロ流体デバイスの開発を目指した。

2. 実験

本実験で用いたマイクロ流路チップは、フォトリソグラフィによる鋳型作製の後、PDMS で流路の型を取り、ガラスと貼り合わせて作製した。ガス発生シートには光塩基発生剤と塩基増殖剤が含まれており、近紫外光が照射されると光塩基発生剤から N_2 ガスが発生し、これが塩基増殖剤と反応して連鎖的に N_2 ガスが発生する。これにより光を照射することで速やかにかつ効率よく N_2 ガスが発生する仕組みになっている(積水化学より供与)。このガス発生シートを作製したマイクロチップ内に貼り付け(Fig. 1)、シートに LED ランプ(Peak:375nm)を照射し、発生した N_2 ガスで溶液を押し出すようにして送液を行った。送液の様子を撮影し、動画の解析により溶液の流速を求めた。また、照射する LED ランプの光の強さを変えたときの N_2 ガス発生量や流速の変化を調べた。

3. 結果および考察

作製したマイクロ流体チップ内で、光を照射して発生させた N_2 ガスを用いて送液を行うことが可能であることを確認した。その時の照射時間と流速の関係を Fig. 2 に示す。光を照射してから 2 分間は流速が増加しており、発生した N_2 ガスにより溶液が押し出されていると考えられる。それ以降は緩やかに流速が減少しており、ガスの発生速度が低下したと推測できる。また、照射する光を強くすると発生する N_2 ガスの量が増え、流速が大きくなることが確認できた。このことから、光の強さを調節することで流速の制御が可能になると考えられた。

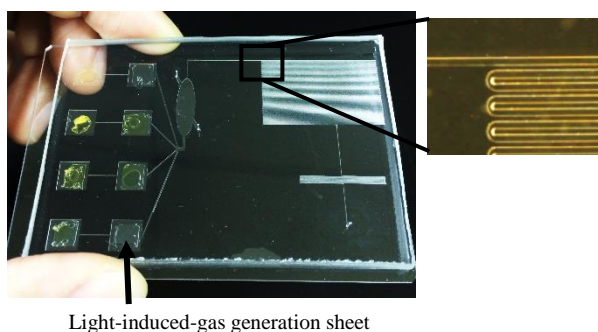


Fig. 1 Fabricated microfluidic chip

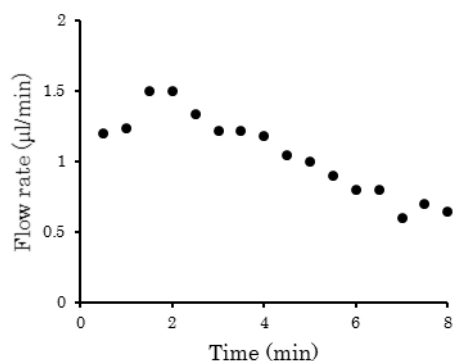


Fig.2 Relationship between flow rate and time

ペロブスカイト型太陽電池に用いる正孔輸送材料およびその成膜条件の検討

○栢谷智矢, 松野剛光, 新村英梨, 昆野昭則 (静岡大工)

Investigation of the hole transport material and the deposition conditions on the performance of the perovskite solar cells

Tomoya Masutani, Matsuno Takamitsu, Eri Sinmura, Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

1. 目的

近年、非真空プロセスにより高い変換効率を達することから、ペロブスカイト型太陽電池が注目されており、変換効率が 20 % を超えるものが報告されている。一般的な、ペロブスカイト型太陽電池には有機正孔輸送材料が用いられているが、無機材料についての検討はあまり行われていない。

本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いた有機無機ハイブリッド太陽電池の正孔輸送層にヨウ化銅および炭素材料を導入し、高効率のセルを作製することを検討した。

2. 実験

FTO 基板上に短絡防止層を形成した後、18NR:エタノール = 2:7 (重量比) からなる TiO_2 溶液をスピコートし、焼成した。その後、 PbI_2 の N,N-dimethylformamide 溶液をスピコートし、30 分乾燥させた。次に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の 2-propanol 溶液に 20 秒浸漬させ、30 分乾燥させて $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層を作製した。そのペロブスカイト層上に、クロロベンゼンとヨウ化銅(和光純薬工業)を攪拌して得られる分散液を 15 回スピコートし、30 分乾燥させてヨウ化銅層を作製した。作製した電極には Pt 対極を用い、AM1.5、100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。また、ヨウ化銅上にカーボンナノチューブ(和光純薬工業)を塗布し、クロロベンゼンを滴下したのも同様に評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に作製したペロブスカイト太陽電池の I-V 測定結果を示す。ペロブスカイト層上に市販のヨウ化銅を粉末のまま塗布することで 3 % 程度の変換効率を得られることがわかった。さらに、ヨウ化銅をクロロベンゼン分散液とし、これを塗布することでヨウ化銅の粉末塗布での電流密度($J_{\text{SC}} = 7.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$)よりも高い値 ($14.14 \text{ mA}/\text{cm}^2$) を示し、変換効率が 4.29 % を達した。Fig. 2 より、分散液から塗布したヨウ化銅の粒子が市販品の粒子よりも微細であることがわかる。これにより、ペロブスカイトとの接触面積が大きくなり性能向上につながることを示唆された。一方で、開放電圧が低いという問題があり、これについてはペロブスカイト界面との接触が不十分であることが原因と考えられる。また、ヨウ化銅層上に CNT を塗布することで電流密度と曲線因子が向上した。CNT を塗布することで導電性が向上し、白金とヨウ化銅との界面の接触が改善されたためだと考えられる。

さらに、ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料としてヨウ化銅以外のものを粉末塗布したものも検討し、またそのセルの安定性についても報告する。

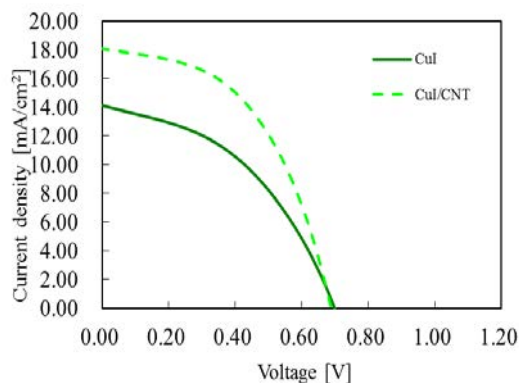


Fig. 1 ペロブスカイト型太陽電池の I-V 特性

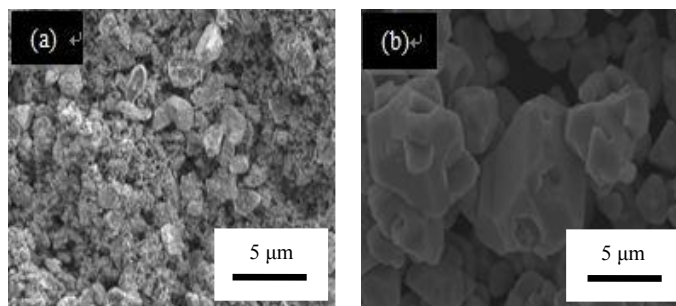


Fig. 2 ヨウ化銅層の表面 SEM 画像
(a) 分散液で作製した CuI, (b) CuI 粉末

80°C 硫酸中における PEFC 用脱白金・脱炭素酸化物系カソード触媒の耐久性評価

○濱崎真¹、石原顕光²、河野雄次¹、松澤幸一¹、光島重徳^{1,2}、太田健一郎¹

(横浜国大院工¹、横浜国大 IAS²)

Evaluation of durability of oxide based electrocatalysts as non-platinum and carbon free cathodes for PEFC in H₂SO₄ at 80°C

M. Hamazaki¹, A. Ishihara², Y. Kohno¹, K. Matsuzawa¹, S. Mitsushima^{1,2}, and K. Ota¹

(Eng. Yokohama Nat. Univ.¹, IAS Yokohama Nat. Univ.²)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として用いられている白金担持カーボン、白金が少資源量、高価、安定性が不十分、カーボンが高電位で酸化消失するという問題を抱えている。そこで、筆者らは安価で安定な 4・5 族遷移金属酸化物のみで構成された脱白金・脱炭素酸化物系触媒の開発を行っている。

筆者らは、高い導電性を持ち、安定な低次のチタン酸化物(Ti₄O₇)¹により導電性を確保し、それにニオブとチタンの複合酸化物を活性点として組み合わせたモデル触媒を作製した。そして、30°C 硫酸中において起動停止サイクル試験を行い、高い耐久性を持つことを明らかにした²。しかし、実機の作動環境に近い 80°C では挙動が大きく変化することが考えられる。しかし、30°C 硫酸中で電気化学評価のために作用極の基板として用いたグラッシーカーボン(GC)ロッドは、80°C 硫酸中では酸化腐食が激しく使用できない。そこで、本研究では基板にも Ti₄O₇を用いることを検討し、さらに 80°C 硫酸中における脱白金・脱炭素酸化物系触媒の耐久性評価を行った。

2. 実験

TiO₂ rutile を不活性雰囲気中で焼結した TiO₂ ロッド[豊島製作所製]を、1050°C、4%H₂/Ar 雰囲気中で 40 h 還元熱処理することで、表面を Ti₄O₇に還元した(TiO_x ロッドと表記)。GC ロッドまたは TiO_x ロッドの電気化学的安定性を評価するために、それらを作用極に、対極に GC プレート、参照極に RHE を用いて三電極式セルで電気化学測定を行った。電解質に 0.1 M H₂SO₄を用い、80°C とし、N₂ 雰囲気中にて、0.05-1.5 V、150 mVs⁻¹ で電位走査し、CV を測定した。

ボールミル法と還元熱処理を組み合わせるモデル触媒(Ti₄O₇+Ti_xNb_yO_z)を作製した²。Ti₄O₇+Ti_xNb_yO_zを担持した TiO_x ロッド (Ti₄O₇+Ti_xNb_yO_z/TiO_xと表記) を作用極に用いて三電極式セルで耐久性試験を行った。耐久性評価のために、N₂ 雰囲気中、1.0-1.5 V、500 mVs⁻¹ で三角波を印加する起動停止試験を行った。所定のサイクル後に 0.65 V で定電位保持し酸素還元電流 i_{CA} を測定した。初期の i_{CA} (Initial)と所定のサイクル後の電流値 i_{CA} (After degradation)の比 $N-i_{CA}$ ($=i_{CA}$ (After degradation) / i_{CA} (Initial))を、触媒劣化の指標とした。

3. 結果および考察

Fig.1 に GC ロッド及び TiO_x ロッドのみの CV と Ti₄O₇+Ti_xNb_yO_z/TiO_xの起動停止試験の結果を示す。GC ロッドの CV では 1.2 V 付近から酸化電流が急激に増加しており、80°C での起動停止試験には使用できない。一方、TiO_x ロッドは 1.5 V までは酸化電流の増加は観察されず、80°C でもこの電位範囲で電気化学的に安定であることがわかった。そこで、TiO_x を基板として用い、Ti₄O₇+Ti_xNb_yO_zの起動停止試験を行った。試験初期に若干の低下が観察されるが、徐々に回復し、その後劣化がほとんど見られなかった。以上の結果より、80°C 硫酸中における起動停止試験においては、GC ロッドは使用できないが、TiO_x ロッドは基板として利用できることがわかった。さらに、TiO_x ロッドを用いた評価により、80°C における起動停止試験においても脱白金・脱炭素酸化物系触媒は高い耐久性を有することが分かった。

謝辞 本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助のもとに行われた。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- (1) F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *Electrochim. Acta*, **55**, 6342 (2010)
- (2) 濱崎真他, 燃料電池, **14**, 65 (2014)

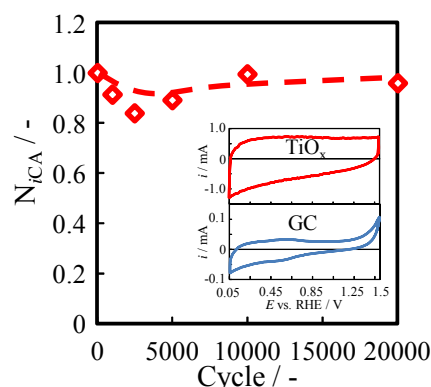


Fig.1 CV of GC, TiO_x rod and $N-i_{CA}$ of Ti₄O₇+Ti_xNb_yO_z/TiO_x in 0.1 M H₂SO₄ at 80°C

高温塩基性有機電解液中でのチタンのアノード酸化に与える無機塩添加の影響

○岡崎有杜・辻悦司*・青木芳尚*・幅崎浩樹*（北大工, 北大院工*）

The Effect of Inorganic Salts Addition on the Formation of Anodic Films on Ti in Hot Alkaline Organic Electrolytes
Yuto Okazaki, Etsushi Tsuji, Yoshitaka Aoki, Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

1. 目的

近年、アノード酸化法により作製した TiO_2 ポーラス皮膜は、色素増感太陽電池や光触媒への応用が期待されている。一般に、アノード酸化による TiO_2 ポーラス皮膜の作製では、フッ化物含有有機電解液を用いることが多い。一方、当グループではこれまで、 K_3PO_4 などのリン酸塩を加えた塩基性の高温グリセリン溶液を用いることで、フッ化物電解液では得られない、高温熱処理なしに結晶化したメソポーラス TiO_2 皮膜の合成に成功している¹⁾。またごく最近、電解質に KOH を用いることでアモルファスポーラス皮膜が生成することも見出している。このように塩の違いが TiO_2 皮膜に大きな影響を与えるが、塩を変えることで塩基性度も変化しており、塩基性度もその構造や結晶性に影響すると考えられるため、塩自体が与える効果については不明な点が多い。そこで、本研究では KOH を含んだ電解液に少量の塩を添加することで、塩基性度を一定とし、それらの塩がポーラス皮膜の結晶性や形態に与える影響を評価した。

2. 実験

純度 99.5% の Ti 板を電解研磨し、電解液は 0.1 mol dm^{-3} KOH グリセリン溶液(約 0.03% の H_2O を含有)に、塩添加なし、 0.01 mol dm^{-3} K_3PO_4 または Na_2SO_4 を添加したものを用いた。アノード酸化は定電圧 20V、電解液温度 160°C および 100°C において行った。得られた皮膜の表面構造を SEM で、結晶性を XRD で、さらに化学組成を EDS によりそれぞれ評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に 160°C でアノード酸化した試料の表面 SEM 像を示す。まずリン酸塩添加した場合では Fig.1-(a)、(b) より、添加によるメソポーラス構造への大きな影響はないが、皮膜の割れや剥離が抑制されていることが分かった。また 100°C においても、同様の傾向が観察された。XRD および EDS により皮膜の結晶性・化学組成を評価すると、添加なしの場合は電解液の温度によらずアモルファス TiO_2 が生成していた。一方、リン酸塩添加では 160°C でアモルファスであったのに対し、 100°C では Anatase に結晶化していることが明らかとなった。また 100°C で生成した皮膜の方が 160°C よりも皮膜中のリン酸種含有量が増加しており、これまで報告してきたリン酸塩のみを用いた際に得られる結晶性皮膜中のリン酸種含有量¹⁾とほぼ一致した。これらの結果は、皮膜中のリン酸種の含有量と結晶化が密接に関係することを示唆している。

次に硫酸塩を添加した場合は、Fig.1-(c) のように、 160°C においてその形態は大きく変化し、数十 μm オーダーのディンプル構造が観察された。EDS 組成分析の結果、この表面に酸化膜はほとんど形成されていなかった。温度が 100°C の場合には、ポーラス皮膜は形成されていたものの、他の電解液中で同じ時間アノード酸化を行った場合に比べ、その膜厚は非常に薄かった。さらに、この皮膜内には少量の硫酸種の混入も確認された。これらの結果から、硫酸イオンには酸化皮膜を溶解させる効果があることが示唆される。

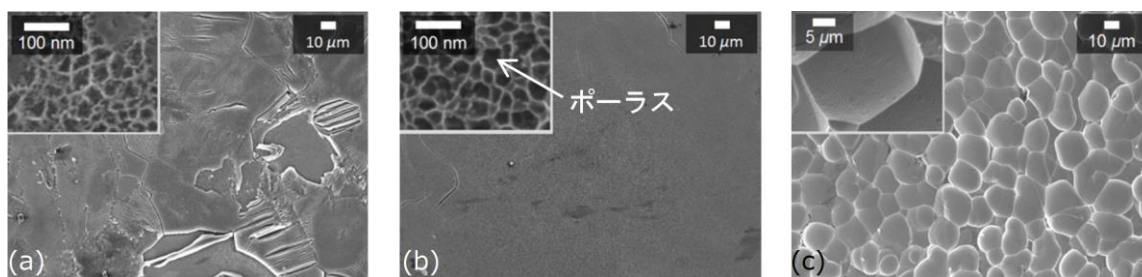


Fig.1 電解液温度を 160°C とし、(a) 塩添加なし、(b) 0.01 mol dm^{-3} K_3PO_4 添加、および (c) 0.01 mol dm^{-3} Na_2SO_4 添加条件下で Ti 板をアノード酸化した場合の表面 SEM 像

プリンタブルマルチ電極アレイを用いた電気化学発光-バイオ解析システムの開発

○堀井拓真, 青木航, 西出真之, 伊藤大介, 齋藤真人, 熊ノ郷淳, 民谷栄一 (大阪大)

The development of bio-analysis system with electrochemiluminescence using printable multi-electrode array
Takuma Horii, Wataru Aoki, Masayuki Nishide, Daisuke Ito, Masato Saito,
Atsushi Kumanogoh, Eiichi Tamiya (Osaka Univ.)

1. 目的

疾病の診断や発病機構の解明に向けた生体試料分析器は、高感度かつ再現性が高いことが必須であり、さらに臨床試験においては迅速で正確にスループットの高い測定が求められる。本研究では、様々な疾病に関わる活性酸素を、上記要求を満たして検出できるデバイスの開発を目的とした。ルミノールを用いた電気化学発光法では、活性酸素の高感度・高再現性な測定をリアルタイムで行うことが可能である。また、プリンタブル電極は、簡便に作製でき量産可能であるため、生体試料分析において必要不可欠であるディスプレイな性質を持つ。本研究では、プリンタブル電極表面の構造を工夫し、一度の測定でマルチに活性酸素を計測できるデバイスを開発した。さらに、本デバイスを用いて、白血球から放出される活性酸素を検出しバイオアッセイに適用した。

2. 実験

カーボンや透明電極材料を用いたプリンタブル電極を独自に設計し(BDT 製)、電極表面上に直径 50 - 200 μm の微小穴を多数有する薄膜を形成させたマイクロチャンバー電極を作製した(Fig.1)。ルミノール電気化学発光系を用い、高感度 CCD カメラおよび高感度フォトマル検出装置を接続した小型ポテンシostat(BDT 製)により電位制御しつつ活性酸素の一種である過酸化水素の発光測定を行った。各電極の特性を調べるとともに、発光測定時の条件を最適化し、各電極の活性酸素検出限界を調べた。さらに、バイオアッセイに適用するため白血球から放出される活性酸素をマルチに検出するシステムを構築した。電極表面上の穴に白血球を封入することで微量な活性酸素の拡散を防ぎ、高濃度状態を維持することができる。本デバイスを用いて白血球由来の活性酸素を検出した。

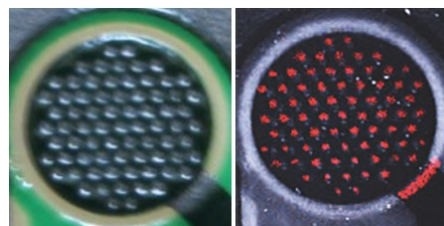


Fig.1 電極表面と発光の様子

3. 結果および考察

電極表面上にチャンバー構造を設けたプリンタブル電極を設計することで、一度の測定でチャンバー毎の発光量をマルチに定量できるデバイスを開発した。本電気化学発光法により、ルミノールが活性酸素と反応し生じた発光量を高感度 CCD カメラおよび高感度フォトマル検出装置を用いて定量化できた。各電極の ECL 条件を最適化した結果、過酸化水素を 10 μM 程度まで測定できることが明らかとなった。次に本デバイスをバイオアッセイに適用させた。健常者の血液から白血球を分離し、活性酸素の生成を誘導する試薬である PMA(Phorbol 12-myristate 13-acetate)を添加した後、高感度 CCD カメラを用いて発光測定を行った。その結果、試薬を添加していない白血球と比べ強く発光している様子がみられ、白血球由来の活性酸素をイメージングできた。新規に作製した本デバイスはマルチ測定により高いスループットを持ち、また、発光を高感度かつリアルタイムで測定できるため、正確な即時検査が求められる医療現場での活用が期待できる。

一方向配向カーボンナノチューブシートの色素増感太陽電池 およびペロブスカイト太陽電池への応用

○土居史明, 菅原祥伍, Premaral.E.V.A, 井上翼, 昆野昭則 (静岡大学工)

Application of aligned multi-walled carbon nanotube sheet to dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells
Fumiaki Doi, Shogo Sugawara, Premaral.E.V.A, Yoku Inoue, Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

1. 目的

一般的な色素増感太陽電池に使われている白金対極や、ペロブスカイト太陽電池に使われている金や銀などの対極は高コストであるため、実用化に向けて代替材料の検討が進められている。本研究では、繊維状で基板や結合剤が不要な一方向配向カーボンナノチューブ(CNT)シート対極について検討した。この材料は原料が主に炭素であるため、将来的にこれらの太陽電池の低コスト化に大きく貢献できると考えられる。今回は一方向配向 CNT シートへの表面処理や他材料との複合化により、高効率化を図った。

2. 方法

一方向配向 CNT シートは、化学気相堆積法によって基板上に CNT を垂直に配向成長させた CNT アレイから水平に CNT ウェブを引っ張り出し、任意の回数巻き取って作製した。TiO₂ 作用極は FTO/ガラス上にスクリーンプリント法により作成し、色素の吸着(N719 色素, 24 h)を行った。またペロブスカイト層は二段階の溶液プロセスにより作製した。

電流-電圧特性の測定は、疑似太陽光(A.M.-1.5, 100 mW/cm²)照射下で行った。インピーダンス測定には、2枚の同じ電極を向い合せにして間にゲル電解質を挟んで組み立てたダミーセル[C.E./ electrolyte/C.E.]を用いて行った。

3. 結果および検討

我々の研究室ではこれまでに CNT シートへ触媒として微量の白金ナノ粒子や導電性高分子によって表面を修飾し、変換効率を向上してきた。しかし未だ白金板の変換効率には及ばないため、作製した対極をインピーダンス法によって評価した(Fig.1)。Fig.1 を見ると白金ナノ粒子の担持により電荷移動抵抗値は大幅に減少できているが、直列抵抗の値は白金板に比べて依然大きいままであることが確認できた。そこで直列抵抗の低減を目的として CNT シートへ混酸処理を施し表面抵抗値を 34%減少させた。その結果、FF が 0.35 から 0.49 へ増加したことから、直列抵抗の低減に混酸処理は有効な手法であると考えられる。

次にペロブスカイト太陽電池の対極としての応用について検討した。対極に 20 層巻きの CNT シート(約 0.35 mg/cm²)で 2.93 %の変換効率、90 層巻きで 4.23 %を達成したことから、CNT シートはペロブスカイト太陽電池の対極として使用可能であることを確認した。次に効率がやや低かった 20 層の CNT シートを他材料と組み合わせた場合の評価を行った。これまでの検討では CNT シートを単純にペロブスカイト層へ接触させているだけなので、十分な電気的コンタクトがとれていない可能性がある。そこで粉末の CuI と MWNT(多層 CNT)をそれぞれ CNT シートとペロブスカイト層の間に導入し、IV 測定を行った(Fig.2)。その結果 MWNT の導入によって変換効率が 1.65 %から 5.91 %へ大きく向上した。CNT シートと MWNT の複合対極は炭素由来材料であるため、今後さらなる効率向上が達成できれば将来的にペロブスカイト太陽電池製造コストの削減に貢献できると考えられる。

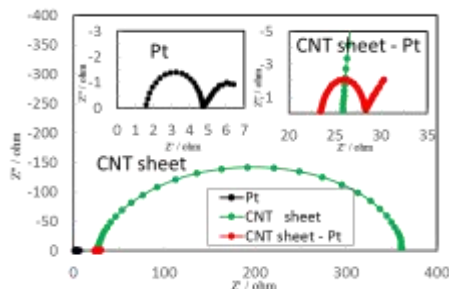


Fig.1 白金板、白金担持 CNT シート、CNT シートのインピーダンス結果

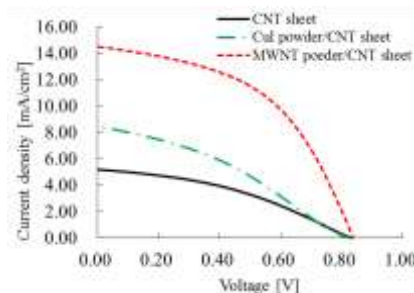


Fig.2 CuI, MWNT を一方向配向 CNT シートと組み合わせた場合の IV 曲線

ヘミン修飾カップ積層型カーボンナノファイバーを利用した 過酸化水素検出電極の開発

○生駒 智一¹, 小森喜久夫², 大竹勝人¹, 迫田章義², 酒井康行² (東理大工¹, 東大生研²)

Development of Hemin-Modified Cup Stacked Carbon NanoFibers for Highly H_2O_2 Sensing
T.Ikoma, K.Komori, K.Otake, A.Sakoda, and Y.Sakai.
(Tokyo Univ. of Sci.,¹ Univ. of Tokyo²)

1. 目的

底の空いたカップ状のグラフェンが積層したカップ積層型カーボンナノファイバー (CSCNFs) は化学物質との電子移動が促進されるグラフェンエッジを表面に露出した構造であるため、センサや電池など新規電極材料として期待されている。我々はこれまでに CSCNFs が酵素西洋ワサビペルオキシダーゼと直接電子移動できることから、導電性のある酵素の足場材料として利用できることを明らかにしている¹。一方、iPS 細胞を利用した Human on a Chip などのテーラーメイド医療用診断ツールの開発が近年盛んであり、*in vitro* における細胞非侵襲応答モニタリング系の開発が急務とされていることから、我々は最近、Human on a Chip に搭載できる検出系の構築を目指している。本研究では、薬剤曝露後に肝細胞系から放出される過酸化水素 (H_2O_2) を高感度で長期間安定にモニタリングできる検出系を構築するために、今回、HRP の活性中心であり安定性の高いヘミンを CSCNFs 表面に修飾した電極を作製し、その電気化学特性を調べた。

2. 実験

熱化学気相成長法により合成した CSCNFs の表面を酸化処理した後、DMF に分散させた。この CSCNFs を含む分散液をベーサル面グラファイト (BPG) 電極表面 (外径 6 mm、内径 3 mm) に約 $70 \mu\text{g cm}^{-2}$ で被覆した。ここで得られた CSCNFs/BPG 電極を、ヘミンを含む DMSO 中に浸漬させることにより、CSCNFs 表面にヘミンを物理的に吸着させて電極 (H/CSCNFs/BPG 電極) を作製した。得られた電極の特性を、67mM リン酸緩衝溶液 (pH7.4) 中で、サイクリックボルタンメトリー (CV) とアンペロメトリーで評価した。比較として BPG 表面にヘミンを吸着させた電極 (H/BPG 電極) を用いた。

3. 結果および考察

pH 7.4 リン酸緩衝液中での H/BPG、CSCNFs/BPG、H/CSCNFs/BPG 電極の CV を右図に示す。その結果、H/BPG および H/CSCNFs/BPG 電極では、 -370 mV (vs. Ag/AgCl) 付近に可逆なレドックスピークが得られ、CSCNFs/BPG 電極では得られなかった。このことから、そのレドックスピークは、ヘミンの $\text{Fe}^{2+/3+}$ に由来するものと確認された。CV 測定から、BPG および CSCNFs/BPG 表面に存在する電気化学的に活性なヘミンの吸着量を調べたところ、CSCNFs/BPG では $1.8 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、CSCNFs 未修飾の BPG ($7.3 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$) と比べて約 25 倍であった。これは、CSCNFs 表面にヘミンが吸着したことによるものである。

次に、 0 V (vs. Ag/AgCl) 印加時において、 H_2O_2 に対する H/CSCNFs/BPG 電極での還元電流応答を調べたところ、H/BPG 電極と比べて少なくとも 1 桁大きくなるとともに、肝細胞から分泌されることで知られる尿酸の酸化電流応答を抑えられる事も明らかになった。

以上より、ヘミンを修飾した CSCNFs を用いることにより、尿酸の影響を受けずに H_2O_2 を感度良く検出できるものと期待される。

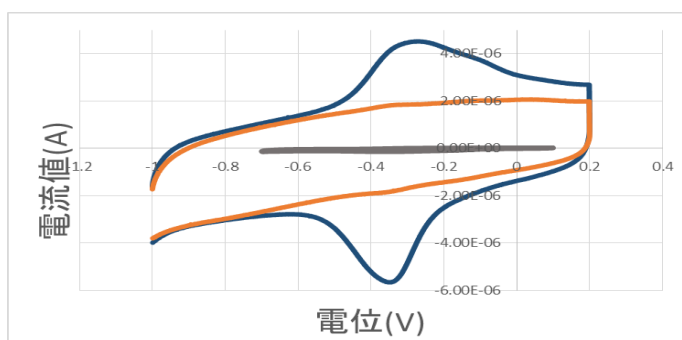


図 67mM リン酸緩衝液 (pH=7.4) 中での H/BPG、CSCNFs/BPG、H/CSCNFs/BPG 電極の CV (掃引速度 5 mVs^{-1})

(1) S.Ko, Y.Takahashi, H.Fujita, T.Tatsuma, A.Sakoda, K.Komori, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1444.

球状正極活物質を用いたリチウム二次電池の数値解析–局所反応分布の調査

○伊藤大輝^{1,2}, 本山宗主^{1,2}, 入山恭寿^{1,2} (名大院工¹, JST-ALCA²)

Numerical Simulations of Rechargeable Lithium Batteries with Porous Positive Electrodes – Local Reaction Rate Distribution

Daiki Ito^{1,2}, Munekazu Motoyama^{1,2}, and Yasutoshi Iriyama^{1,2} (Nagoya Univ.,¹ JST-ALCA²)

1. 目的

リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させるためには、多孔質電極中の電極活物質の充填率は重要な因子である。しかし、この充填率が大きくなり過ぎると電解質領域が減少し、抵抗値が増加する。単一活物質粒子についての充放電測定の結果から、活物質そのものの充放電反応は極めて高速に起こることが報告されている¹⁾。しかし、多孔質電極では同様な速度で反応が起こらない。そのため、多孔質電極中のイオン伝導を低抵抗に保ちつつ、活物質材料の特性を有効に活用するために充填率の最適化が重要である。リチウム二次電池の数値解析には Newman の解析モデル²⁾が広く利用されている。Newman のモデルでは、電極活物質粒子の三次元的な形状・配置を一次元方程式に変換して解く。しかし、粒子単位においては均一な反応を仮定しているため、粒子表面の反応分布解析はできない。そこで本研究では、正極活物質粒子表面の電流密度分布を考慮に入れた多孔質電極の数値解析を目的とした計算プログラムの開発を行っている。

2. 方法

計算は x - y の二次元平面内で行った。50 × 50 の格子点からなる計算領域の中央に 97 格子点からなる単一正極活物質粒子を配置した。電解質領域の電位分布は Laplace 方程式から求め、活物質粒子内の Li^+ 濃度は Fick の法則を用いて計算した。 $y=0$ の境界を負極表面とし、粒子表面は初期条件として負極から +3.9 V の電位に設定した。他の外周は絶縁体とし、 $\partial\phi/\partial x = 0$ または $\partial\phi/\partial y = 0$ を境界条件とした。

まず電気泳動の影響を調査するため、電解質中の Li^+ の輸送には電気泳動のみを考慮した。輸率を 1 とし、電解質中の Li^+ の濃度変化を無視した。正極活物質粒子表面の電流密度 i は、電解質中の Li^+ の移動度 μ と粒子表面の電位勾配の積から算出した。粒子表面の各点における i を求め、粒子内の Li^+ 濃度と Butler-Volmer の式から過電圧を計算した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に時間ステップを 28 進めたときの ϕ 分布と粒子内の Li^+ 濃度分布の計算結果を示す。負極表面から正極活物質粒子に向かって ϕ が上昇し、粒子の裏側へ回りこむように電位勾配が形成されている。活物質粒子内部へ Li^+ の流入をモデル化したため、表面近傍の Li^+ 濃度がわずかに上昇している。Fig. 2 に、 $x = 25$ における y 軸方向に沿った ϕ の分布を示す。粒子表面の電位勾配は負極に近い側で最も大きく、逆側の表面で約 1/3 倍の勾配が形成されている。すなわち、輸率が 1 の電解質を用いた系では、単一粒子表面でも大きな電流密度分布が生じることを示している。当日は粒子内部の Li^+ 濃度と過電圧の時間変化を示し、粒子の充填率が電流密度分布に与える影響について議論する。

謝辞：本研究は JST-ALCA のご支援を受けて実施致しました。関係各位に感謝致します。

(1) K. Dokko, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **189**, 783(2009).

(2) M. Doyle, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526 (1993).

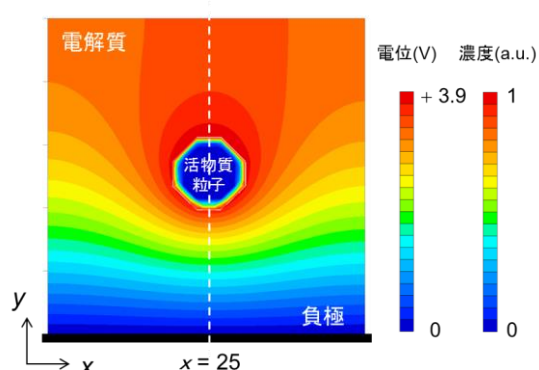


Fig. 1. Simulated ϕ distribution at $t_{\text{step}} = 28$ in the electrolyte region and Li^+ concentration distribution in the positive electrode active material particle (circle in the center) at a constant current.

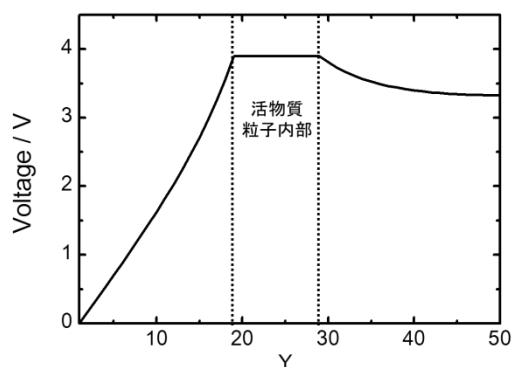


Fig. 2. Simulated ϕ distribution in the y direction at $x = 25$ in Fig. 1.

カップ積層型カーボンナノファイバー修飾電極における フルクトース脱水素酵素の電気化学特性評価

○黄 佳杰¹, 小森喜久夫², 立間 徹², 大竹勝人¹, 迫田章義², 酒井康行² (東理大工¹, 東大生研²)

Electrochemical Properties of Cup-Stacked Carbon Nanofibers Modified with Fructose Dehydrogenase
J. Huang,¹ K. Komori,² T. Tatsuma,² K. Otake,¹ A. Sakoda,² and Y. Sakai²
(Tokyo Univ. of Sci.,¹ Univ. of Tokyo²)

1. 目的

カップ積層型カーボンナノファイバー (CSCNFs) は、グラフェンエッジを表面に露出した新規カーボンナノ材料であり、化学種の吸着や、化学種との電子移動反応に有利であるものと期待されている。これまでに、酵素西洋ワサビペルオキシダーゼとの直接電子移動が明らかになりつつあるものの¹、他の酸化還元酵素との電子移動について十分には検討されていない。本研究では、D-フルクトース存在下での CSCNFs とフルクトース脱水素酵素 (FDH) との間の直接電子移動を評価した。比較として、エッジをほとんど露出していない単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) を用いた。

2. 実験

まず、DMF に分散させた CSCNFs または SWCNTs をグラッシーカーボン (GC) 電極表面に滴下し (約 $110 \mu\text{g cm}^{-2}$)、乾燥させた。次に、その表面に、 $140 \mu\text{M}$ FDH を含む McIlvaine 緩衝液 (pH 5.0) をさらに滴下して、12 h 静置させることにより、CSCNFs または SWCNTs 表面に FDH を吸着させた。作製した FDH/CSCNFs/GC および FDH/SWCNTs/GC 電極の特性を、D-フルクトースを含む McIlvaine 緩衝液中でのサイクリックボルタメトリー (CV) から評価し、比較した。

3. 結果および考察

まず、CSCNFs および SWCNTs の単位重量あたりに吸着している FDH 量を吸光度測定から比較した。その結果、CSCNFs 表面での FDH 吸着量は SWCNTs 表面でのものの約 0.4 倍であった。この違いは、多層構造であり、CSCNFs の直径 (約 30 nm) が SWCNTs のもの (約 1.5 nm) よりも大きいことによるものである。

次に、D-フルクトースに対する FDH/CSCNFs/GC 及び FDH/SWCNTs/GC 電極の電気化学特性を調べた (右図)。ともに、D-フルクトース非存在下では明確な電流応答は観測されなかったが、D-フルクトース存在下では、FDH を介する D-フルクトースの触媒酸化電流応答が得られた。 $+0.5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) における FDH/CSCNFs/GC 電極での電流応答は、FDH/SWCNTs/GC 電極でのものと比べて約 9 倍大きくなった。これは、CSCNFs 表面にはヒドロキシル基などの含酸素官能基が存在しているため²、FDH の電子移動に有利な配向になった可能性が考えられる。また、FDH の電子移動がグラフェンエッジで促進された可能性もある。いずれにしても、CSCNFs 表面では FDH との直接電子移動が効率よく進行することが明らかになった。

以上より、本研究で得られた知見は、高感度フルクトースセンサやバイオ燃料電池開発にも役立つものと期待される。

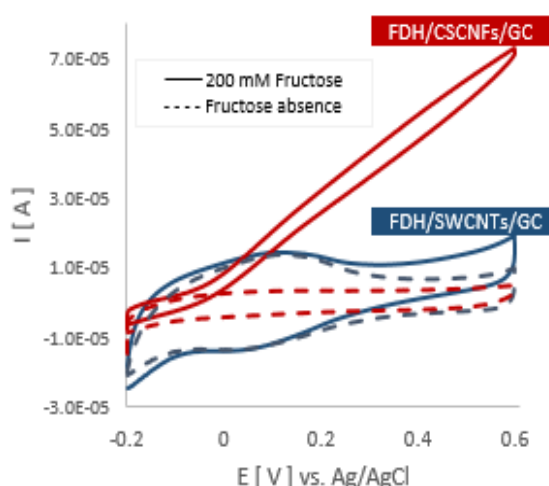


図 0 または 200 mM D-フルクトースを含む McIlvaine 緩衝液 (pH 5.0) 中での FDH/CSCNFs/GC および FDH/SWCNTs/GC 電極の CV (掃引速度: 5 mV s^{-1})

(1) S. Ko, Y. Takahashi, H. Fujita, T. Tatsuma, A. Sakoda, K. Komori, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1444.

(2) S. Ko, T. Tatsuma, A. Sakoda, Y. Sakai, K. Komori, *PCCP*, **2014**, 16, 12209.

グリコール酸チタン錯体を用いた光活性層のコーティングと色素増感太陽電池への応用

○山川ジョエル, 下山タ貴, 坪田凌吾, 富田恒之, 功刀義人 (東海大)

Coating of Photoactive Layer using Glycolic Acid Titanium Complex and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells

Joel Yamakawa, Yuki Shimoyama, Ryogo Tsubota, Koji Tomita, and Yoshihito Kunugi (Tokai Univ.)

1. 目的

近年、軽量・フレキシブル・カラフルなどの特長を持つ、低コスト・普及型の太陽電池として、色素増感太陽電池(DSSC)が提案されて以降、研究が盛んに行われており、工業化に向けて DSSC の光電変換効率向上が研究の課題となっている。FTO 基板上や TiO_2 膜の表面を微粒子 TiO_2 層でコーティングをすることで電子移動をスムーズにし、効率向上を図る技術がある。これには一般的に TiCl_4 が用いられているが、空气中で容易に塩化水素を発生させる為、扱いにくく工業化が難しいと指摘されている。本研究では、安定な新規コーティング剤としてグリコール酸チタン錯体(TiGA : Fig. 1)を用いた光活性層のコーティングを試み、DSSC の作製及び特性評価を行った。

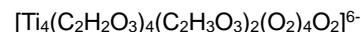
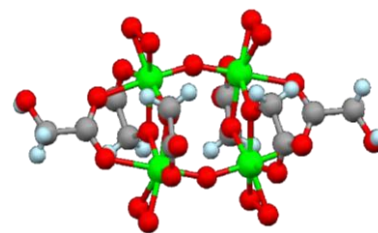


Fig. 1. Glycolic acid titanium complex

2. 実験

金属チタン粉末に過酸化水素とアンモニア水を加えて氷冷し、ペルオキシチタン錯体として溶解させた。錯形成剤としてグリコール酸を加え、ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテルを 1wt%添加し、チタン濃度 $10\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ の TiGA 水溶液とした。FTO 基板上にドクターブレード法を用いて TiO_2 ペースト(P25:1.85g, 蒸留水:2.0ml, アセチルアセトン:0.20ml, トリトン-X(30%) :1.0ml, PEG:0.185g)を塗布し、 500°C で 30 分間焼成した後、作製した TiGA 水溶液に 30 分間浸漬させた。5 分間室温で乾燥させた後、 500°C で 30 分間焼成を行い、 TiO_2 光活性層とした。作製した TiO_2 光活性層を N719 色素溶液に浸漬させ、光電極を得た。光電極と対極の間に電解液を注入し、セルを組み立て、ソーラーシミュレーターを用いてセル面積 0.283cm^2 、AM1.5、光強度 $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件で太陽電池特性の測定を行い、変換効率を求めた。

3. 結果および考察

TiGA 水溶液を 500°C で焼成した TiO_2 粉末の XRD パターンを Fig. 1 に示す。アナターゼ型のピークと合致し、他のピークが認められなかったことから、アナターゼ単層の TiO_2 であることが確認できる。TiGA コーティングを施した DSSC の太陽電池特性を Table 1 に示す。TiGA コーティングを施していない DSSC と比較して、 J_{sc} 値が向上し、それに伴い光電変換効率も 7.0%から 7.3%に向上した。ナノポーラスな TiO_2 光活性層の表面に、更に微粒子の TiO_2 ナノ粒子でコーティング層が形成されたことで、色素から注入された電子がよりスムーズに移動した為に、性能の向上が成功したと考える。TiGA コーティングが DSSC の性能向上に有用である事が示された。

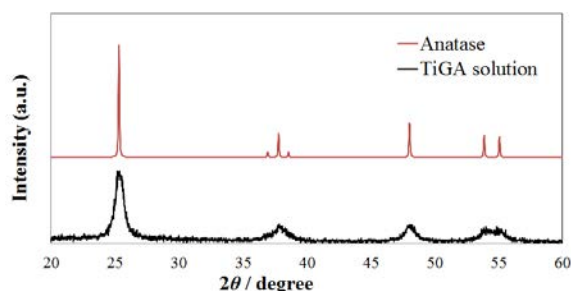


Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 powder made from TiGA solution.

Table 1. Photovoltaic parameters of the TiGA coted DSSCs.

Photoactive layer	$J_{\text{sc}} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	ff	$\eta / \%$
bare	14.1	0.743	0.66	7.0
TiGA coating	14.5	0.743	0.67	7.3

電解沈降を用いた Mg-Al 系層状複水酸化物イオノマーの物性評価

○北口 雄也, 山田 裕久, 片倉 勝巳 (奈良高専)

Study on Ion conductivity in Mg-Al Layered Double Hydroxides by electro-coprecipitation technique.

Yuya Kitaguchi, Hirohisa Yamada, and Katsumi Katakura (NIT, Nara College)

1. 目的

層状複水酸化物(Layered double hydroxide, LDH)は触媒、イオン交換体、ドラッグデリバリー、吸着材、プラスチック添加剤など多様な分野で研究されている陰イオン性粘土鉱物である。LDH は 2-3 価金属水酸化物の正八面体基本層およびアニオンと層間水から構成される中間層が交互に積層した構造をっており、その層間にアニオン交換能を有するため、アルカリ型の燃料電池や空気電池用の電解質材料とイオノマーとして期待されている¹⁾。

LDH の合成法として共沈法などがあげられるが²⁾、本研究では電極に直接 LDH 薄膜を形成することができる電解沈降法に着目した。電解沈降法を用いた LDH の合成として現在までに、Mn-Al 系において LDH の合成を確認している³⁾。そこで本研究では、電解沈降法を用いて Mg-Al LDH を合成し、そのイオン伝導機構について検討を行った。

2. 実験

Mg-Al LDH の合成には、共沈法と電解沈降法を用いた。共沈法では、0.075M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 0.025\text{M}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を Ar 雰囲気下で攪拌しながら 2M NaOH 溶液を用いて pH = 10 に調整し、80°C で 18 時間水熱処理を行った。電解沈降法では、作用極に 1.5×1.5 cm の白金板、対極として Pt 被覆チタン板を用いた。また、Ar 脱気した 0.075M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 0.025\text{M}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{M}$ NaNO_3 水溶液を電解液として用いた。調整した電界液に浸漬し、-16 mA cm^{-2} で定電流電解することで白金電極上に Mg-Al LDH を析出させた。作製した試料は XRD を用いて同定し、その形態について SEM 観察した。また、LDH のイオン伝導度は、60°C、80%RH の条件下で電気化学インピーダンス法を用いて測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に電解沈降法と共沈法で合成した試料の XRD パターンを示す。LDH 特有の倍角ピーク 11°(003)、22°(006)がどちらの試料においてもみられており、それぞれの合成法において LDH が合成可能であることがわかった。一方、電解沈降法ではピークがブロードになっているため、アモルファスな LDH が形成している可能性が示唆された。Fig. 2 に共沈法を用いて合成した試料と電解沈降法を用いて合成した試料の SEM 画像を示す。ともにプレート状の粒子が確認できる。Fig. 3 に測定した伝導度を示す。両方の合成法において、同程度の伝導性を示し、Al 比 $x = 0.25$ ($\text{Mg}_{1-x}\text{-Al}_x$ LDH)の際に伝導度が高くなることがわかった。

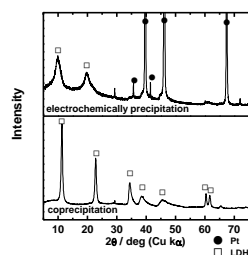


Fig. 1 XRD patterns of electro-coprecipitated sample and coprecipitated sample.

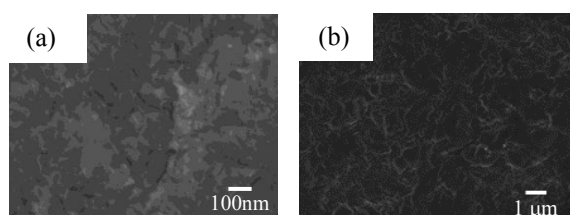


Fig. 2 SEM images on (a) Coprecipitated sample. (b) Electro-coprecipitated sample.

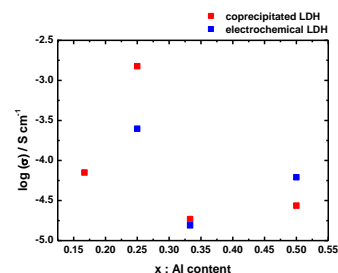


Fig. 3 Ion conductivity on coprecipitated LDH and electro-coprecipitated LDH at 60°C under 80%RH.

参考文献

- 1) Yoshihiro Furukawa, Kiyoharu Tadanaga, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago, *Solid State Ionics* **192**(2011) 185-187.
- 2) Federica Prinetto, Giovanna Ghiotti, Patrick Graffin, Didier Tichit, *Microporous and Mesoporous Materials* **39** (2000)229-247.
- 3) Chihiro OBAYASHI, Mituru ISHIZAKA, Takayoshi KONISHI, Hirohisa YAMADA, and Katsumi KATAKURA, *electrochemistry*, **80**(11), 1-4(2012).

RRDE 法を用いた Pt/C 触媒上の酸素還元反応ならびに過酸化水素還元反応の解析

○川上望美¹, 山田裕久¹, 小林貴宣¹, 城間純², 片倉勝己¹, 稲葉稔³ (奈良高専¹, 産総研², 同志社大³)

Studies on Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction Reaction on Pt/C catalysts by RRDE technique
Nozomi Kawakami,¹ Hirohisa Yamada,¹ Takanori Kobayashi², Zyun Siroma³, Katsumi Katakura¹, and Minoru Inaba²
(NIT, Nara College¹, AIST², Doshisha Univ.³)

1. 目的

固体高分子型燃料電池(PEFCs)では燃料を水素とした場合、水のみが生成することが一つの特徴である。しかしながら、空気極で起こる酸素還元反応(ORR)では最終生成物としての水に加えて、中間体の過酸化水素が生成することが報告されている^{1,2)}。また、PEFCの実用化に際してカソード触媒の更なる高活性化と高耐久化が必要とされている。過酸化水素は強酸化性であるため、触媒の自蝕を加速させる可能性があることに加え、過酸化水素は2電子反応であるため、ORRの活性低下の要因となりえる。そこで、本研究では回転リングディスク電極法(RRDE)を用い、Pt/C触媒の担持密度を変化させたときの酸素還元電流および過酸化水素の還元電流を評価し、過酸化水素の生成機構について考察した。

2. 実験

Pt/Cを担持したGC電極の酸素還元挙動はRRDE法を用いて解析した¹⁾。直径6mmのGCディスク電極に、キャスト法により超音波で分散させたPt/C(TKK社製, TEC10E-50E)触媒懸濁液を所定量塗布し、電極を作製した。リング電極は白金であり、対極にはPt線、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。電解液には0.1 M HClO₄を用い、ORR測定は酸素雰囲気、また過酸化水素還元反応はAr雰囲気下で各濃度の過酸化水素を添加し、ディスク電極電位をそれぞれ0.05~1.0 V、0.05~1.5 Vの範囲で貴な電位方向に走査した。ORR測定では、同時にリング電極電位を過酸化水素の酸化が拡散限界に十分に達する1.2Vに保持し、ディスク電極上で生成した過酸化水素をリング電極上で検出した。このとき、電極の回転数は400-3000 rpmとした。

3. 結果および考察

それぞれのPt/C担持密度でキャストした電極上でのCVで得られた電流値をPt質量あたりに換算してFig. 1にまとめた。どの電極においてもPtに特徴的なCVが得られたことに加え、Pt質量あたりの電流値は同程度であり、ECSAもほぼ一定となったことから、各担持密度で正確に触媒が担持されていることがわかる。Fig. 2にRRDE測定結果より得られた過酸化水素の生成率を示す。Pt/Cの担持密度が低下するとともに過酸化水素の生成率が増加することがわかる。Fig. 3に電解液に過酸化水素を加えた場合のLSV測定結果を示す。過酸化水素濃度の増大とともに還元電流も増していった。発表ではこれらの挙動が酸素還元反応、ならびに過酸化水素の分解反応へ及ぼす影響について検討し、考察した結果を報告する。

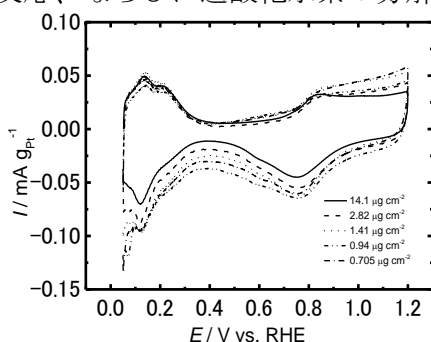


Fig. 1 CVs on 46wt% Pt/C catalysts dispersed at different catalyst loading on GC in Ar saturated 0.1 M HClO₄. Scan rate : 50 mV s⁻¹.

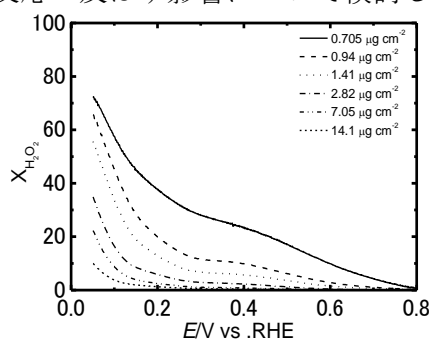


Fig. 2 The ratio of H₂O₂ formation upon ORR at 46wt% Pt/C loaded with different amount on GC in O₂ saturated 0.1 M HClO₄. Rotating rate : 1600 rpm.

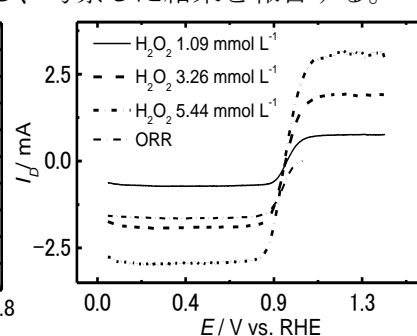


Fig.3 Hydrodynamic voltammograms for ORR at 46wt% Pt/C 14.1 μg cm⁻² in Ar saturated 0.1 M HClO₄ and H₂O₂. Rotating rate : 1600rpm.

4. 参考文献

- 1) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (12), A474-A476 (2004).
- 2) M. Inaba, H. Yamada, R. Umebayashi, M. Sugishita and A. Tasaka, *Electrochemistry*, **75** (2), 207-212 (2007).

第4級アンモニウム化合物の高濃度領域における 電解液特性および電気二重層キャパシタへの応用

○鈴木 照平, 小笠原 大, 早坂 なつ美, 南部 典稔 (東京工芸大学工学部)

Electrolytic Properties of Quaternary Ammonium Compounds in Highly Concentrated Solutions and
Their Application to Electric Double-Layer Capacitors

Shohei Suzuki, Masaru Ogasawara, Natsumi Hayasaka, and Noritoshi Nambu (Tokyo Polytechnic University)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)では, 電解質溶液が唯一のイオン源である. 活性炭の細孔利用率を向上させるには, 電解質イオンのキャリア密度をできるだけ増加させる必要がある. 電解質の高濃度化を実現するため, われわれはこれまで, (1) 非対称で, サイズの小さい電解質イオンを使用する, (2) 比誘電率の高い有機フッ素化合物を有機溶媒に使用する, といったアプローチにより, 電解質溶液の設計・開発を行ってきた.

EDLC の静電容量は, 定電流時におけるセル電圧や正負極の電位の時間変化から通常算出される. 抵抗 R と静電容量 C の直列回路を等価回路として用いると, セル電圧(あるいは正負極の電位)－時間の直線の傾きの逆数が静電容量に比例する. 充放電曲線が直線に近いときには, エネルギー換算法により静電容量が容易に求められる. しかし, 活性炭細孔内の静電容量, 抵抗がともに高い場合には, 活性炭細孔内での時定数が大きくなり, 電氣的応答が遅くなる. その結果, 充放電曲線の湾曲が見られることがある. このような場合には, 有限長の伝送線モデルを用いると, 活性炭細孔内の静電容量や抵抗をより正確に求めることができる.

本研究では, 電解質の物質濃度を種々変化させたときの溶液物性を検討し, 活性炭細孔内の静電容量と抵抗を有限長の伝送線モデルにより評価した.

2. 方法

電解質として, ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸テトラメチルアンモニウム(TMADFOB)あるいはテトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム(TEMABF₄)を使用した. 有機溶媒にはプロピレンカーボネート(PC)を使用した. 種々の電解質濃度において, 粘性率, 導電率, コインセルによる EDLC 特性を評価した.

多孔質電極を有限長の伝送線モデルにより近似した. 一定電流(+ I_{app})で EDLC を放電するとき, 無次元化した電位差 Φ_{meas} は, 伝送線路方程式(電信方程式)を解くことにより次式で与えられる.

$$-\Phi_{meas}(\tau) = -\Phi_1 + 1 + \frac{\gamma^2}{6(\theta^2 + \gamma^2(1 + \zeta^2))^2} [6(\theta^2 + \gamma^2(1 + \zeta^2))\tau + 3(\theta^2 + \gamma^2(1 + \zeta^2))(\theta^2 + 2\gamma^2\zeta^2) - \{6\gamma^4\zeta^2 + \theta^4 + 3\gamma^2\theta^2(1 + \zeta^2)\}] \\ - 2\gamma^2\theta^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\theta^2 \cos \alpha_n + \gamma^2\zeta^2 \alpha_n \sin \alpha_n) \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 \tau}{\theta^2}\right)}{\alpha_n^2 \{[-\gamma^4\zeta^2 \alpha_n^2 + \theta^4 + \gamma^2\theta^2(1 + \zeta^2)] \cos \alpha_n - \alpha_n \{\gamma^2\theta^2(1 + \zeta^2) + 2\gamma^4\zeta^2\} \sin \alpha_n\}}$$

ここで, α_n は, $\tan \alpha_n + \frac{\gamma^2\theta^2 \alpha_n (1 + \zeta^2)}{\theta^4 - \gamma^4\zeta^2 \alpha_n^2} = 0$

の正根である. 理論式の導出の際, 取り扱いを簡単にするため, 無次元数を導入した. 多孔質電極の表面と細孔内部の静電容量(それぞれ C_s, C_l)以外に, 細孔末端の静電容量(C_e)を導入することにより, 大まかな細孔形状を考慮できる. $\zeta^2 = C_e/C_s = 1$ のとき円柱状, $\zeta^2 = C_e/C_s = 0$ のとき円錐状, $\zeta^2 = C_e/C_s \gg 1$ のとき逆円錐状の細孔形状にそれぞれ対応する.

3. 結果および考察

25 °C において, PC に対する TMADFOB の溶解度は 2 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 以上, TEMABF₄ の溶解度は 2.2-2.3 M である. テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム(TMABF₄)の溶解度は 0.1 M 程度である. 電解質アニオンを非対称化することにより, テトラメチルアンモニウム化合物の溶解度が劇的に増加することがわかる. 導電率が最大になるときの電解質濃度は, TMADFOB/PC 系で 1.6 M, TEMABF₄/PC 系で 2 M である.

有限長の伝送線モデルを用いたときの計算結果と実験結果との比較を図 1 に示す. 理論計算では, 細孔末端における静電容量 C_e がゼロの場合を取り扱った($C_e/C_s = 0$). 放電曲線には電解質濃度が 1.6 M の実験結果を示した. (a) 1.6 M TMADFOB/PC 系の静電容量($C_l = 0.80$ F)と抵抗($R_l = 100 \Omega$)は, (b) 1.6 M TEMABF₄/PC 系の静電容量($C_l = 0.77$ F)と抵抗($R_l = 83 \Omega$)よりも若干高かった. サイズの小さい TMA カチオンの利用により, 細孔利用率が増加するとともに, 活性炭細孔内でカチオンの最近接距離が小さくなったため, 静電容量が増加したと解釈できる.

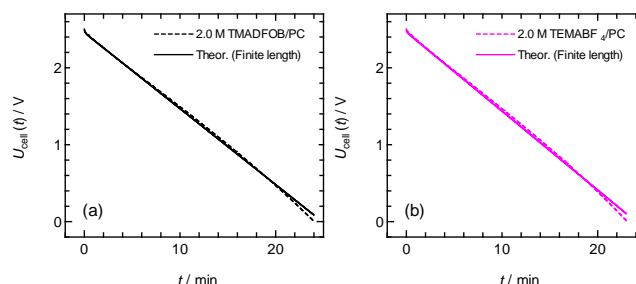


Fig. 2 Comparison of theoretical and experimental cell voltage-time behavior resulting from a current step.

ポスターセッション (会場：第一食堂)

1日目(3月15日)
PBT01～PBT06

リチウムイオン電池正極へのCNT添加効果の評価

○角田龍則, ニ口友昭 (富山県工技センター)

Investigation of the addition of CNT for Lithium Ion Battery cathode
Tatsunori Kakuda, Tomoaki Futakuchi (Toyama Industrial Technology Center)

1. 目的

現在、リチウムイオン電池の導電助剤としては、主にアセチレンブラック (AB) が使用されている。本研究では、リチウムイオン電池正極の導電助剤としてカーボンナノチューブ (CNT) を添加し、それを使用した電池の充放電特性への影響を構造観察などにより明らかにすることを目的とした。CNT を加えた場合、初期容量の増加およびサイクル特性の向上が確認でき、電極膜について物性測定をおこなって、電池特性との相関を考察した。

2. 実験

リン酸鉄リチウム (LFP) : 導電助剤 : 結着剤 (PVdF) を 8 : 1 : 1 の割合で混合し NMP を加えて攪拌した。得られたスラリーをコーターでアルミ電極上に塗布・乾燥し 120℃ でプレスして正極を作製した。導電助剤として AB、CNT を使用した。負極にリチウム金属、電解液に 1mol/L LiPF₆ EC:DEC [1:1v/v%] を用いたテストセルを作製し、25℃ の恒温槽内、5C で充放電特性を評価した。充放電測定は、それぞれ 400 サイクルまで行った。また、正極の断面試料を作製し SEM 観察をおこなった。さらに電気伝導度および比表面積などの物性を評価した。

3. 結果および考察

図 1 は、正極に添加した AB と CNT の混合物の SEM 画像を示す。CNT と AB が凝集して 2 次粒子を形成している様子が確認できた。図 2 は、導電助剤として AB と CNT を 100:1 で混合して加えた電極の断面 SEM 画像を示す。AB のみを添加した場合と比較して、CNT を加えた場合は導電路の形成とともに空孔部分が多くみられた。図 3 は、テストセルでのサイクル試験の結果を示す。導電助剤として CNT を加えた場合、初期電池容量が AB のみの場合と比べて 1 割程度大きい値をしめした。また、200 サイクルを超えてから容量の変化に違いが確認でき、CNT を加えることで劣化が抑制されていることがわかった。

PET フィルムに電極を形成し、その抵抗率を比較した結果、CNT の添加によって抵抗値が低減することを確認した。

また、インピーダンス測定の結果から、容量が低下したサンプルにおいては、抵抗成分の増加が確認できた。CNT を添加することによって、電極活物質との接続が強固になりサイクル特性が向上したと考えられる。

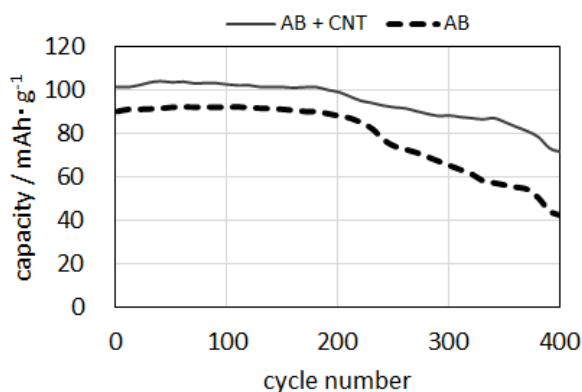


Fig. 3. Discharge capacity as a function of cycle number for test cells.

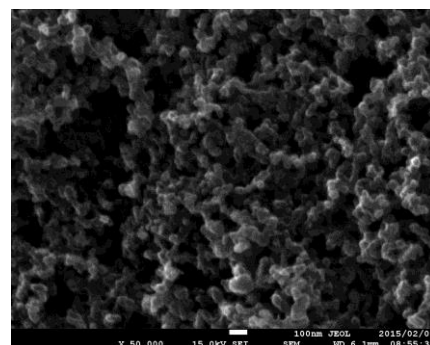


Fig. 1. SEM image of AB added CNT.

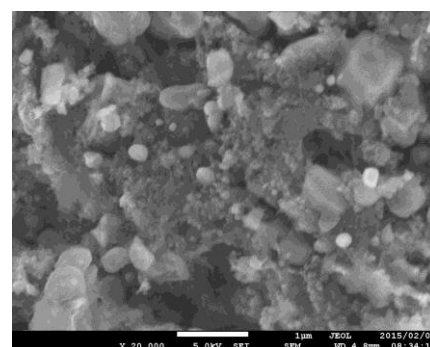


Fig. 2. SEM image of cathode added AB and CNT.

リチウムイオン電池内で生成する有機化合物の MS による解析

○竹田 さほり, 森村 亘, 野口 法広, 劉 奕宏, 境 哲男, 齋藤 唯理亜 (産総研)

Analysis of the Organic Compounds Generated in Lithium Ion Batteries by Mass Spectrometry
Sahori Takeda, Wataru Morimura, Norihiro Noguchi, Yi-Hung Liu, Tetsuo Sakai, and Yuria Saito (AIST)

1. 目的

リチウムイオン電池の性能向上を図るためには充放電反応に伴う各構成材料の経時変化（劣化）機構を解明することが重要である。電極やセパレータに関しては XPS、ラマン分光法などの表面解析に関する分析法があるが、その解析対象は個々の元素や結晶構造、化学結合等である。一方、リチウムイオン電池内で生成する有機化合物については、GC-MS や LC-MS を用いて電解液の分析が進められている。MS を用いた手法の利点は、化合物の化学組成を直接解析できることである。そこで、本研究では電解液中の高極性成分を対象とする LC-MS を用い、充放電条件および構成材料種類によって電解液組成がどう変化するかを評価することにより、電解液の劣化機構を系統的に解明することを目指した。さらに、電極表面の有機化合物についても MS による解析を行い、電解液劣化機構との関連について検討した。

2. 実験

リチウムイオン二次電池（ラミネートセル、電極表面積 24 cm²）は、正極：NMC、負極：グラファイト、セパレータ：セルガード 2400（PP 単層）をそれぞれ用いて作製した。電解液は、1.0 M LiPF₆を含む EC：DEC=1：1 混合電解液で添加剤無しと有り（1 % VC）の 2 種類を用い、充放電試験は 60 °C、0.5 C で行った。回収したサイクル数 0、2 および 40 回の電解液（計 6 種類）をアセトニトリルで希釈し、2 種類の LC-MS（島津製作所製 Nexera XR-Bruker 製 Esquire3000plus、および Waters 製 ACQUITY UPLC H-Class-Xevo G2-XS QTof）により測定した。また、電極表面の有機化合物を、ダイレクトプローブを用いた MS（Waters 製 ASAP-Xevo G2-XS QTof）により測定した。

3. 結果および考察

充放電後の電解液では試験前には見られなかった複数のピークが検出され、それらは溶媒の重合体であるカーボネート系とリン酸エステル系の 2 種に大別することができた。VC を添加した試料においてはピーク数、ピーク面積とも添加していない試料に比べて大きく減少した。そこで、リン酸エステル系の化合物について、Waters 製 LC-MS により共通骨格を有する成分を一括同定し半定量（MSE 法）を行った結果、VC 添加の有無やサイクル数との間に相関がみられた。また、ASAP-MS においては負極表面からフッ素を含むリン酸エステルが検出され、電極表面で分解した PF₆⁻が電解液成分と反応することにより生じたものと推測された。

4. 謝辞

本研究を行うに当たりましてご協力いただきました日本ウォーターズ株式会社江崎達哉様、池田日高様にこの場を借りて御礼申し上げます。

ナノ電気化学セル顕微鏡：有機ゲルピペットの電池材料評価への応用

○熊谷 明哉¹、高橋 康史^{1,2,3}、猪又 宏貴²、白木 将¹、山本 邦子¹、春田 正和¹、伊野 浩介²、
珠玖 仁²、一杉 太郎¹、末永 智一^{1,2} (東北大学 AIMR¹、東北大学²、JST-さがけ³)

A probe filled with organic gel electrolyte for nanoSECCM analysis in lithium-ion batteries

○A. Kumatani¹, Y. Takahashi^{1,2,3}, H. Inomata², S. Shiraki¹, K. Yamamoto¹, M. Haruta¹, K. Ino²,
H. Shiku², T. Hitosugi¹, T. Matsue^{1,2} (Tohoku Univ. AIMR¹, Tohoku Univ.², JST-PREST³)

1. 目的

リチウムイオン二次電池電極は、活物質、結着剤、導電助剤が混合された合剤材料であるため、その表面でおきる不均一な反応性を適切な分解能でその場観察または、電気化学評価することは困難である。近年、我々は、水溶液電解質と Ag/AgCl 参照極を充填したピペットをプローブとして用いるナノ電気化学セル顕微鏡(nanoSECCM)を開発した[1]。nanoSECCM はプローブと試料表面に微小セル(メニスカス)を形成し、そのセルを介して電極表面の反応性の可視化／局所評価できる。本研究では、実際の測定環境に近いものとするため電解液に有機溶媒と参照極に Li を充填したピペットを作製した。有機溶媒は、電極表面にプローブを接触した際の電極への染み込みを抑制するため、ゲル化を行った。このピペットを使用した nanoSECCM にて、電池材料評価を行い材料表面の電流応答を捉えることに成功したのでこれを報告する。

2. 実験

有機溶媒には、1 M LiClO₄ EC:DEC (1:1 v/v)を用いた。高分子に PDMEA、架橋剤に C6TFSA を用い、有機溶媒と混合し、ピペットの充填後、80 度に加熱しゲル化を行った。作製は、すべてグローブボックス内(O₂ < 0.1 ppm、H₂O < 0.1 ppm)で行った。測定試料にはパルスレーザー堆積法にて成膜した正極材料 LiFePO₄ 薄膜を用いた。この試料を用いて、メニスカスの安定性と機能評価を nanoSECCM の局所電気化学測定にて計測した。

3. 結果および考察

使用した nanoSECCM の概要図を Fig. 1(a)に示す。有機ゲルピペットは、電極表面への濡れ性を抑制し、安定的な測定を行うという観点から検証した結果、有機溶媒：PDMEA：C6TFSA = 100 μ l : 32 mg : 3 mg の混合比を用いた。このピペットを用いて、連続的に CV 測定を行った結果を Fig. 1(b)に示す。Li イオン挿入・脱離に起因する電流応答が観測されており、既報の値に近い[2]。連続測定および時間経過後の測定においても変化が無かったことからメニスカスが安定し、定常的に測定が可能であると推測される。現在は、この測定技術を用いて負極材料の研究へも応用している。

[1] Y. Takahashi *et al.*, Nat. Commun. **5**, (2014) 6450.

[2] D.Y.W. Yu *et al.*, J. Electrochem. Soc. **154** (2007) A253.

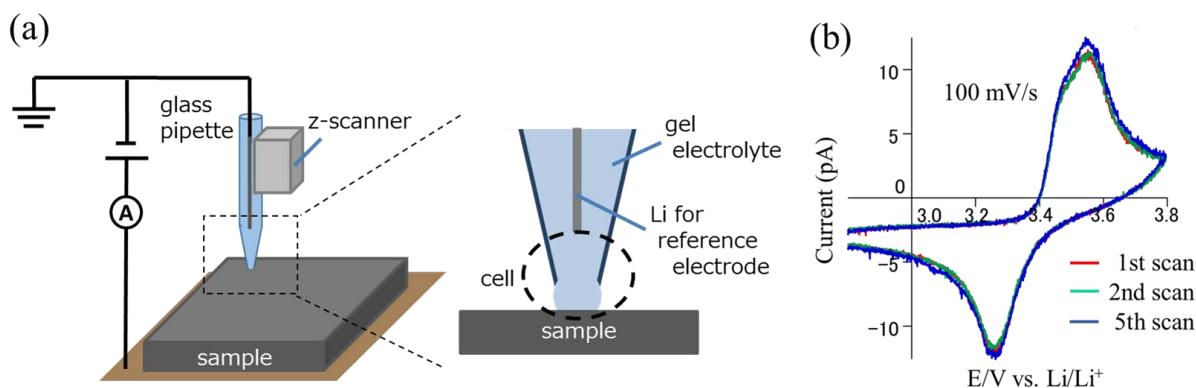


Fig. 1 (a) a schematic diagram of nanoSECCM, (b) cyclic voltammograms of LiFePO₄ thin film using by a pipette filled with organic electrolyte gel.

リチウムイオン二次電池バインダへのポリアミドイミドの適用と その分子構造が電池性能に与える効果

○酒井博文¹, 森村亘², 山野晃裕², 北岡卓也¹, 近森俊二¹, 齋藤唯理亜², 境哲男²
(ニッポン高度紙工業株式会社¹, 独立行政法人産業技術総合研究所²)

Application of Poly(amide-imide) Binder to Li-ion Secondary Battery and
the Effect of Molecular Structure has on the Battery Performance

Hirofumi Sakai¹, Wataru Morimura², Akihiro Yamano², Takuya Kitaoka¹, Syunji Chikamori¹,
Yuria Saito², and Tetsuo Sakai²

(Nippon Kodoshi Co., Ltd.¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology²)

1. 目的

近年、電気自動車やエネルギー貯蔵システムの普及に伴い、リチウムイオン二次電池(LiB)の大容量化が進んでおり、電極のエネルギー密度や耐久性の向上が求められている。我々はこれまでに、ポリアミドイミド(PAI)[商品名:SOXR;ソクシール]をLiBの正極バインダに適用する研究開発を進めてきた。その中でSOXRを三元系正極や5V級正極である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)に使用した場合は高温環境下で優れたサイクル特性を示すことを明らかにした¹⁻⁵。しかし、SOXRバインダには初期不可逆容量やレート特性など改善すべき課題が多いことも確認された。本研究では、PAIの分子構造を再検討することで、それら問題の改善を試みた。

2. 実験

標準のPAI(SOXR)に加え、構造内にスルホニル連結基を有するPAI(SO₂)、更にスルホン酸基を付与したPAI(SO₂+SO₃H)を合成した。これらをバインダとして、正極活物質にLNMO、導電助剤としてアセチレンブラックを混合してスラリーとし、アルミ箔上に塗工後乾燥、プレス処理して正極とした。負極にはリチウム金属あるいはSiO負極を用いた。

電池特性は2032コインセルを構成し評価した。電解液は1M LiPF₆/EC+DEC(1:1,V/V%)、セパレータはガラスフィルターを用いた。

3. 結果および考察

PAIを用いたセルと比較して、PAI(SO₂)を用いたセルは、10%以上初期不可逆容量が軽減することを確認し(表1)、PAI(SO₂+SO₃H)を用いたセルでは、放電レート特性も向上することを確認した(図1)。

評価対象のLNMO正極が高電位であるため、PAIが副反応を起こすことで初期不可逆容量が増加すると仮定すると、PAI(SO₂)ではPAIの耐酸化性が向上したのではないかと予想した。

PAI(SO₂+SO₃H)を用いたセルでは、電極界面抵抗の減少や内部直流抵抗の減少を確認し(図2, 3)、これらが要因となって放電レート特性が改善するものと考えられる。

4. 参考文献

- (1) 森下正典, 北岡卓也, 酒井博文, 小島多津雄, 境哲男, 第53回電池討論会要旨集, 3C07 (2012).
- (2) 山野晃裕, 森下正典, 酒井博文, 北岡卓也, 小島多津雄, 境哲男, 第54回電池討論会要旨集, 2C20 (2013).
- (3) 酒井博文, 山野晃裕, 森下正典, 北岡卓也, 小島多津雄, 境哲男, 第81回電気化学会要旨集, 2Q06 (2014).
- (4) 酒井博文, 森村亘, 山野晃裕, 北岡卓也, 近森俊二, 齋藤唯理亜, 境哲男, 第55回電池討論会要旨集, 3B08 (2014).
- (5) M. Morishita, A. Yamano, T. Kitaoka, H. Sakai, T. Ojima, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, 161(6)A955-A960 (2014).

比較	1st Charge (mAh / g)	1st Discharge (mAh / g)	1st Eff (%)
PAI	170.37	121.23	71.16
PAI(SO ₂)	156.73	128.88	82.23
PAI(SO ₂ +SO ₃ H)	153.01	131.41	85.88

Table.1. Charge-Discharge data of 1st cycle

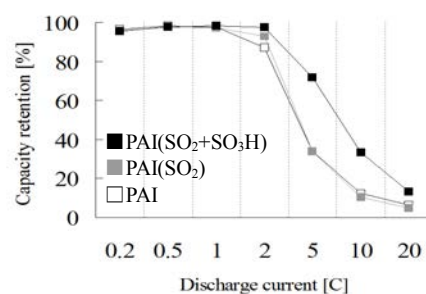


Fig.1 Rate performance of LNMO electrodes using PAI or PAI(SO₂) or PAI(SO₂+SO₃H) as a binder

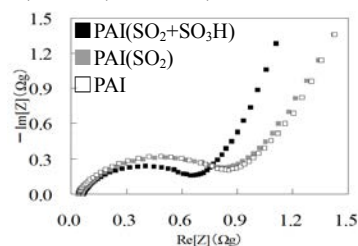


Fig.2 Nyquist plots for LNMO electrodes using PAI or PAI(SO₂) or PAI(SO₂+SO₃H) as a binder

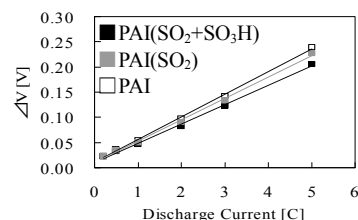


Fig.3 DC-IRs of LNMO electrodes using PAI or PAI(SO₂) or PAI(SO₂+SO₃H) as a binder

導電性ナノシート MXene Ti_2CT_x のナトリウムイオン電極反応メカニズム

○大久保将史^{1,2}, 王憲芬¹, 梶山智司¹, 飯沼広基¹, 細野英司³, 小路慎二⁴, 森口勇⁴, 山田淳夫^{1,2} (東大院工¹, 京大触媒電池², 産総研³, 長崎大院工⁴)

Electrochemical Properties of Nanosheet Compound MXene Ti_2CT_x for Sodium-Ion Battery
 Masashi Okubo,^{1,2} Xianfen Wang,¹ Satoshi Kajiyama,¹ Hiroki Iinuma,¹ Eiji Hosono,³ Shinji Oro,⁴ Isamu Moriguchi,⁴
 and Atsuo Yamada^{1,2} (The Univ. of Tokyo,¹ Kyoto Univ.,² AIST,³ Nagasaki Univ.²)

1. 目的

省エネルギー・低炭素社会の構築を目指し、元素戦略に合うポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池の研究開発が近年盛んに行われている[1]。革新的なナトリウムイオン電池を実現する為には、これまでに検討がなされていない電極材料の開拓が必要不可欠である。本研究では、MAX 相 (一般組成式: $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, $\text{M} = \text{Ti, Cr, V, etc.}$, $\text{A} = \text{Al, Si, S, etc.}$, $\text{X} = \text{C, N}$, $n = 1, 2, \text{etc.}$) として知られる層状化合物をフッ化水素酸により処理することで得られる層状化合物 MXene (組成式: $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, T_x = 表面官能基) に着目する。MXene は、Gogotsi らにより様々なイオン・分子のインターカレーションが可能であることが報告され、電極材料への応用が注目されている物質群である[2,3]。本講演では、MXene Ti_2CT_x を合成し、ナトリウムイオン電池用電極材料への応用を検討した結果について報告する[4]。

2. 実験

Ti_2AlC は、Ti、Al、TiC を混合した前駆体を、高周波誘導加熱炉を用いて Ar 雰囲気下 1350 °C で加熱することで得た。得られた Ti_2AlC をフッ化水素酸で処理することで、MXene Ti_2CT_x を得た。得られた試料は、粉末 X 線回折 (XRD) で同定を行った。電気化学特性評価はコインセルで行い、電解液には $\text{NaPF}_6/\text{EC-DEC}$ を用いた。対極には金属ナトリウムを使用し、作用極には、重量比 80:10:10 の活物質、導電助剤 (アセチレンブラック)、結着材 (PVDF) を NMP 中でスラリーとし、アルミ箔に塗布したものを使用した。

3. 結果および考察

粉末 X 線回折、EDX 分析により、得られた試料は Ti_2AlC から Al 層が脱離した MXene Ti_2CT_x であることが確認された。

得られた MXene Ti_2CT_x についてナトリウムイオン電極特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べたところ、初回の負方向への電位掃引において電解液の分解に相当すると考えられる還元ピークが観測され、その後、可逆的なキャパシタ特性を示した。Ex-situ XRD 及び TEM で電極反応中の構造変化を調べたところ、1 サイクル目に Ti_2CT_x の層間距離の不可逆な増大が生じ、その後のサイクルでは層間距離は変化しないことが分かった。当日は、充放電反応メカニズムについて詳細な議論を行う。

参考文献

- [1] P. Barpanda, *et al.* & A. Yamada, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4358.
- [2] M. R. Lukatskaya, *et al.* & Y. Gogotsi, *Science*, **2013**, 341, 1502–1505.
- [3] M. Ghidui, *et al.* & Y. Gogotsi, *Nature*, **2014**, 516, 78–81.
- [4] X. Wang, *et al.* & A. Yamada, *Nat. Commun.*, **2015**, *in press*.

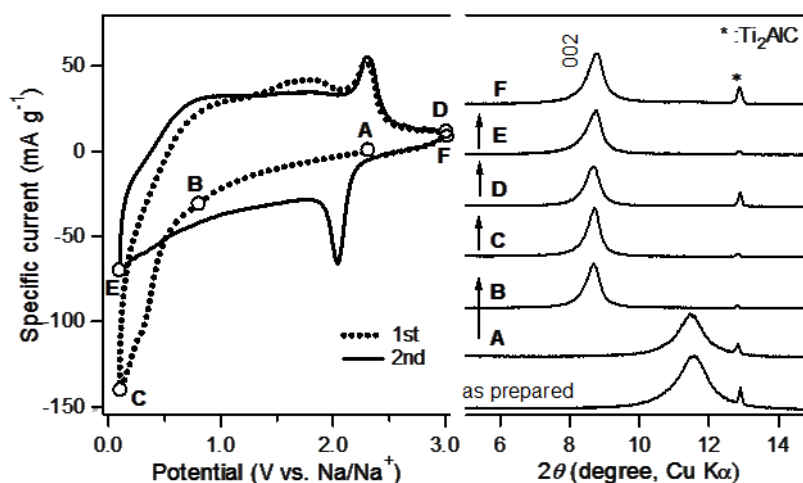


Fig. 1 CV curves and ex situ XRD patterns for the MXene Ti_2CT_x .

リチウムイオン二次電池性能に及ぼすカーボンブラック導電材の影響

○杉木 拓磨¹, 岡田 大¹, 上松 和義¹, 板谷 篤司¹, 戸田 健司¹,
佐藤 峰夫¹, 山口 東吾², 有満 望², 西川 翔悟² (新潟大学¹, 旭カーボン²)

Influence of carbon black which gives it to lithium ion secondary battery

Takuma Sugiki¹, Dai Okada¹, Kazuyoshi Uematsu¹, Atsushi Itadani¹, Kenji Toda¹, Mineo Sato¹, Togo Yamaguchi²,
Nozomi Arimitsu², Shogo Nishikawa² (Niigata univ¹, Asahi carbon²)

1. 目的

リチウムイオン電池の電極において導電性の維持は重要な問題である。電極の内部抵抗を抑えて活物質から集電体への導電パスを形成するために、導電材として利用されるカーボンブラックがきわめて大きな役割を演じる。導電材は活物質および集電体の粒子間集電を行い、かつ電解液中でのイオン移動を維持することが必要である。旭カーボン社製カーボンブラック CB1 は、アセチレンブラック (AB) に比べ高比表面積かつ高ストラクチャーの特色をもち、結晶粒子表面上で均一に分散し、カーボン被膜を形成する可能性がある。本研究では正極に LiFePO₄ (LFP) を使用しカーボンブラックの電池性能に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

活物質として LFP を合成した。Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O, NH₄H₂PO₄ を化学量論比で秤量し、ボールミルによる湿式混合後、管状炉にて Ar+H₂ (5%) フロー 320℃, 5 時間仮焼成を行った。さらに 700℃, 10 時間 Ar フローで本焼成を行い目的とする試料を得た。本研究では仮焼成した試料とポリスチレン (PS) をボールミル湿式混合後に本焼成を行うことで、カーボン層を析出させた LFP と、CB1 と AB をボールミルで混合後に本焼成を行った LFP、更に CB1 と PS をボールミルで混合後に本焼成を行った LFP を使用して、導電材の評価を行った。合成した活物質に導電材として AB と PVDF を混合しアルミ箔に塗布乾燥後に電極とした (LFP : AB : PVDF = 85 : 8 : 7)。充放電測定は二極セルを使用し、対極に Li 金属、電解液に 1mol/L LiPF₆ / EC:DMC (1:1v/v%) を用いた。

3. 結果および考察

充放電測定は 測定電位 2.0 ~ 4.0 V 間で行った。Fig.1 は仮焼成後に PS でコートした活物質とカーボンブラックでコートした活物質の 0.5C~20C についての放電容量を比較している。AB でコートした試料の容量が低いのにに対して、CB1 コートした活物質が PS コートした活物質と同等の容量を示している。PS を用いた場合の放電容量は放電レートが増加にともなってほぼ直線的に減少しているのにに対して AB と CB1 を用いた場合は低レートにおける容量低下が顕著である。これはカーボンブラックが活物質表面に付着しているものの、PS でカーボン層を析出させた程には固定されていないことが原因であると思われる。

Fig.2 はカーボンブラックの活物質表面への固定化を確認するために、仮焼成後に PS コートした活物質と、CB1 と PS でカーボンコートした試料の 0.5C ~ 60C までのサイクル特性を比較した。PS だけでコートした試料は 20C で容量が著しく低下しそれ以降の測定ができないのにに対して、CB1 と PS でコートした試料は PS でコートした試料に比べて高レートにおいても容量の低下が少なく 60C まで繰り返し充放電測定を行うことができた。Table 1 は試料中に含まれるカーボン量を示している。以上の結果に基づいて、特に高レート特性に及ぼす導電材の役割について考察した。

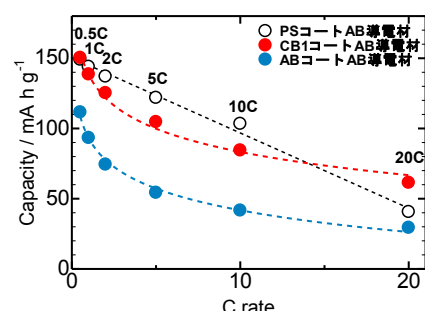


Fig.1. Rate performance of carbon composite LFP

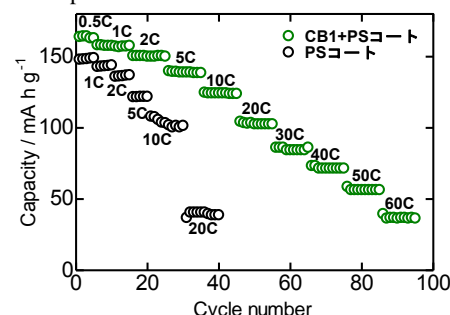


Fig.2. Cycle performance of LiFePO₄/C

Table 1. Measurement of the quantity of carbon

	C (wt%)
LFP PS coating	2.86
LFP AB coating	7.08
LFP CB1 coating	6.82
LFP CB1+PS coating	7.44

ポスターセッション (会場：第一食堂)

1日目(3月15日)
PFC01～PFC24

PEFC 電極触媒層の微細構造と電池性能の相関に関する研究

○奥村 真己人¹, 永松 洋平¹, 野田 志云^{1,2}, 立川 雄也⁴, 大尾 岳史², 林 灯^{2,3,4}, 佐々木 一成^{1,2,3,4}
(九大工¹, 水素センター², カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所³, 次世代燃料電池産学連携研究センター⁴)

Correlations between PEFC electrocatalyst microstructure and cell performance

M. Okumura¹, Y. Nagamatsu¹, Z. Noda^{1,2}, Y. Tachikawa⁴, T. Daio², A. Hayashi^{2,3,4}, K. Sasaki^{1,2,3,4}
(Kyushu University, Faculty of Engineering¹, International Research Center for Hydrogen Energy², WPI-I2CNER³, NEXT-FC⁴)

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒層は複雑な多孔構造を有しており, ガスや輸送やプロトンの伝導, 水の管理などを担っていることからその微細構造が電池性能を大きく左右する^[1]. そのため, 電池セルの更なる高性能化を達成するには, 電極触媒層の微細構造及び特性との関係を正確に理解することが重要である. そこで本研究では, 顕微加工観察手法を用いて, 電極触媒層の微細構造と電池性能の相関を明らかにすることを目的とする.

2. 実験

電極触媒には標準触媒 (46.2wt%Pt/KB) を使用し, 電極触媒層内の微細構造を系統的に変化させるため, カソード側電極触媒層内のナフィオン混合割合を変化させた 1cm² の小型セルを作製し, IV 性能評価, インピーダンス法による過電圧分離を行うことで電池性能の評価を行った. また, それぞれのセルのカソード側電極触媒層について集束イオンビーム加工 (FIB)・三次元再構築を含む詳細な微細構造観察を行うことで, 電池性能と微細構造の相関について考察した. さらに, 新規電極触媒である SnO₂ を担体とした電極触媒を使用したセルについても観察を行い, 標準的な触媒との構造の違いを考察した.

3. 結果および考察

Fig.1 にナフィオン混合割合を変化させた際の IV 性能評価結果を示す. 最も性能の高い 28wt% のセルを標準と考えると, ナフィオン混合割合を減らした場合は性能が低下しているものの高電流密度域まで測定を行うことができた. しかし, 逆にナフィオン混合割合を増やした場合は, 過電圧が大きくなり比較的低い電流密度域までしか発電することができなかった. これは, ナフィオン比率の増加によりガス拡散パスの役割を果たしている空孔がふさがれ, カソード側電極触媒層内へガスの供給が十分に行われなかったためであると考えられる. この性能の低下と微細構造との関係を調べるため, FIB 加工・三次元再構築を行い詳細な構造観察を行った. Fig.2 に代表例として, ナフィオン混合割合が 28wt% のカソード側触媒層について三次元再構築を行った際の 3D 図を示す. 同様にナフィオンの混合割合を変化させた各サンプルについても三次元再構築を行い構造と電池性能の相関について考察した. また, 当研究グループで開発中の SnO₂ を担体として用いた新規電極触媒を使用したセルの電極触媒層についても微細構造観察を行ったので, 当日はその結果も含めて報告する.

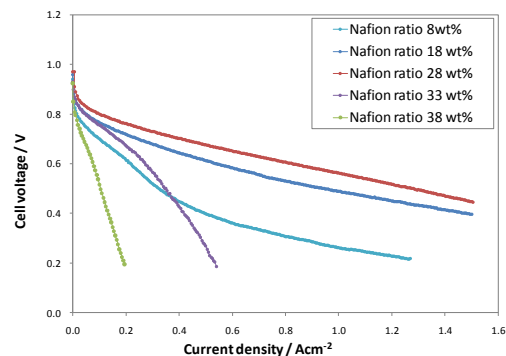


Fig.1 各ナフィオン混合割合における IV 性能評価結果

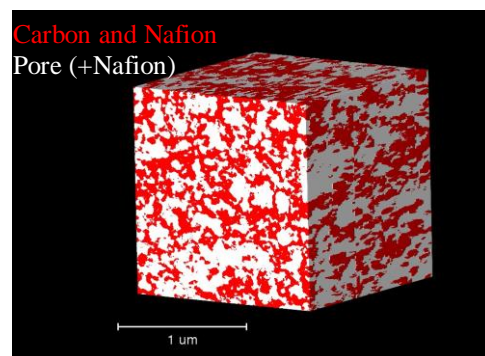


Fig.2 カソード側電極触媒層の三次元構造 (ナフィオン 28wt%)

(1) F. Y. Zhang, D. Spornjak, A. K. Prasad, S. G. Advani, J. Electrochem. Soc. 154, B1152 (2007).

SOFC の高加湿条件下における金属 Ni の酸化劣化に関する研究

○川崎達也¹, 花崎雅洋¹, 立川雄也³, 白鳥祐介^{1,2,3,4}, 谷口俊輔^{2,4}, 佐々木一成^{1,2,3,4}(九大 工¹, 水素センター², カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所³, 次世代燃料電池産学連携研究センター⁴)

Oxidation-induced degradation of SOFC Ni anodes in highly humidified atmospheres

Tatsuya Kawasaki¹, Masahiro Hanasaki¹, Yuya Tachikawa³, Yusuke Shiratori^{1,2,3,4},
Shunsuke Taniguchi^{2,4}, Kazunari Sasaki^{1,2,3,4}

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極には、Ni が広く使用されている。燃料極では反応物として水蒸気が生成するため、燃料が使用されて少なくなるシステム下流域においては、水蒸気濃度が高くなり、酸素分圧が上昇して NiO や Ni(OH)₂ が生成する酸化劣化が起きやすくなる。アノードの Ni が高い酸素分圧にさらされるサイクル運転中¹や高加湿の水素が供給された場合²に伝導パスが破壊され、電池の性能が低下する現象が報告されている。本研究ではシステム下流域（燃料利用率が高い作動条件）における発電試験を行い、発電性能の変化や劣化メカニズムを考察する。そして SOFC システムの高効率化に資する、高燃料利用率における運転指針を明らかにする。

2. 実験

電解質に ScSZ, アノードに NiO-ScSZ, カソードに LSM-ScSZ を用いた電解質支持型セルを用いて、作動温度：800℃, 燃料としてアノード：H₂(20cc/min)+H₂O(80cc/min), カソード：Air(150cc/min)を供給し発電試験を行った。Ni の酸化が起こると予想される条件を熱力学平衡計算ソフト HSC によって算出し、アノードの酸素分圧を一定にするためにセル電圧一定条件で 100h の発電試験を行った。発電試験前後の IV 特性の変化と試験後セルのアノード電極について SEM-EDX, FIB-SEM を用いた微細構造観察・分析を行った。

3. 結果および考察

HSC を用いて作成した相安定状態図によって、Ni と NiO が安定的に共存する境界の酸素分圧と空気の酸素分圧を理論起電力の式に代入するとアノード電位 0.701V という値を得た。まず、この値を下回らないようセル電圧 0.6V で 100h の発電試験を行ったところ、Fig.1(a)に示すような安定した発電が行われた。アノードの抵抗は前後で変化せず、構造の変化も見られなかった。このことから理論通り、Ni の酸化が生じなかったと考えられた。

次に境界の値近くでの発電を行うためにセル電圧 0.5V で同様の試験を行った。Fig.1(b)に示すように、経時変化測定中にアノード電位が振動した。振動時にはアノードのオーミック抵抗が増大しており、Ni の酸化が想定された。しかし前後の IV では、アノードの抵抗はほとんど変化しておらず、Ni の酸化が発電時に表面的に起こったと考えられた。構造観察によって Ni のわずかな凝集が確認されたが、再構築像によって孤立している Ni は少なく伝導パスの破壊には至らなかったと考えられた。

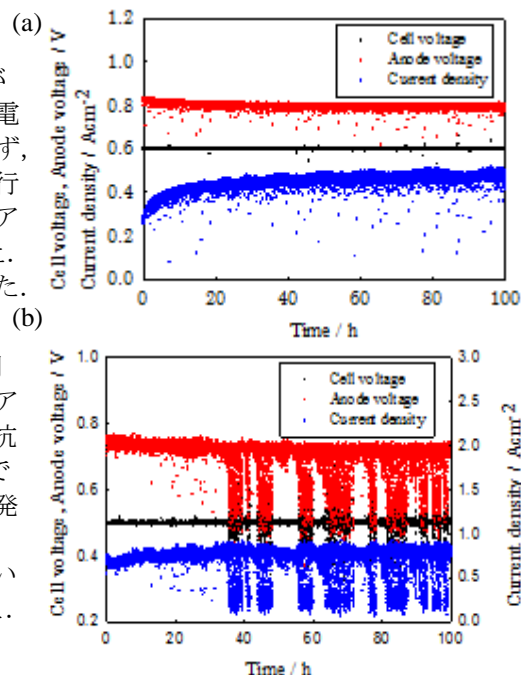


Fig.1: Cell voltage and anode potential at constant cell voltages (a)0.6V, (b)0.5V in the case that 80%- humidified H₂ was supplied as a fuel.

(1) M. Hanasaki, C. Uryu, S. Taniguchi, Y. Shiratori, and K. Sasaki, *ECS Transactions*, 57(1) 691-697 (2013).

(2) T. Matsui, R. Kishida, J. Kim, H. Muroyama, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.* 157(5) B776-781 (2010).

Effect of the Oxygen Vacancy Position to the H₂ Interaction on the BaTiO₃(001) Surfaces

David Samuel Rivera Rocabado^{1,2}, Takayoshi Ishimoto^{1,2}, Michihisa Koyama^{1,2} (Kyushu Univ.¹, JST-CREST²)

1. Purpose

Several properties of solid materials are controlled by the faults and defects in the microstructure. Among all the defects identified in oxides, oxygen vacancies are the ones that are predominant. Nevertheless, the structure and properties of this defect depends on the material itself (1). In this study we employed the density functional theory (DFT) method to examine the effect that the position of the oxygen vacancy has to the H₂ interaction with the BaTiO₃(001) surfaces.

2. Method

All calculations performed for this study are based on the plane wave DFT implementation of the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP 5.3.3). The functional applied is GGA-PBE which was employed using the PAW pseudo potentials. A plane wave energy cut-off of 400 eV was set for all calculations. The BaTiO₃(001) surfaces were modeled with four alternating TiO₂ and BaO layers in a 2 x 2 supercell. After the optimization of the slabs, an oxygen vacancy (Vo^{••}) was introduced, and the interaction of H₂ was performed on the TiO₂-terminated (TiO₂^T), and BaO-terminated (BaO^T) surfaces where the position of the Vo^{••} was changed for each layer.

3. Results and Discussion

The H₂ reaction with the BaO^T surface may follow a redox mechanism. After the physisorption of the molecule, the molecule requires a significant amount of energy to dissociate. The products of the dissociation could interact with the oxygen atoms from the surface to form two OH[•]. Additionally, it was also possible to account the formation of H₂O, however since this reaction involves forming a Vo^{••}, the energy required is vast. For the reaction of the H₂ molecule on the TiO₂^T surface, the adsorption is more stable, and the dissociation of the molecule to form two OH[•] is inclining to be spontaneous. Additionally, beside the formation of the two OH[•], one H can bond with the surface Ti, however this is not as favorable as the formation of the two OH[•]. The formation of the H₂O requires almost three times less energy than for the BaO^T surface. If we consider the presence of the vacancy on the surface, after the optimization the adsorption of the molecule did not become more stable, however, the dissociation of the molecule was achieved if one of the H atoms will take the place of the Vo^{••}, and the remaining one will form an OH[•]. Moreover, H₂O can be formed, but since its formation involves creating another Vo^{••}, the energy required increased. For the case of the H₂ reaction on the non-stoichiometric TiO₂^T surface, the stability of the H₂ adsorption decreased, and also the formation of two OH[•] after the dissociation became less stable. However, after the dissociation, the most stable configuration is the formation of an OH[•] and the other H occupying the place of the Vo^{••}. It was observed that the increase in stability for this configuration was more considerable for the non-stoichiometric BaO^T surface than for the oxygen deficient TiO₂^T surface. In Fig. 1. (a), it can be observed the energy diagram for the H₂ interaction with BaO^T surfaces, and with the TiO₂^T in Fig. 1. (b). Furthermore, the effect of the Vo^{••} in the other sublayers to the H₂ reaction will be discussed.

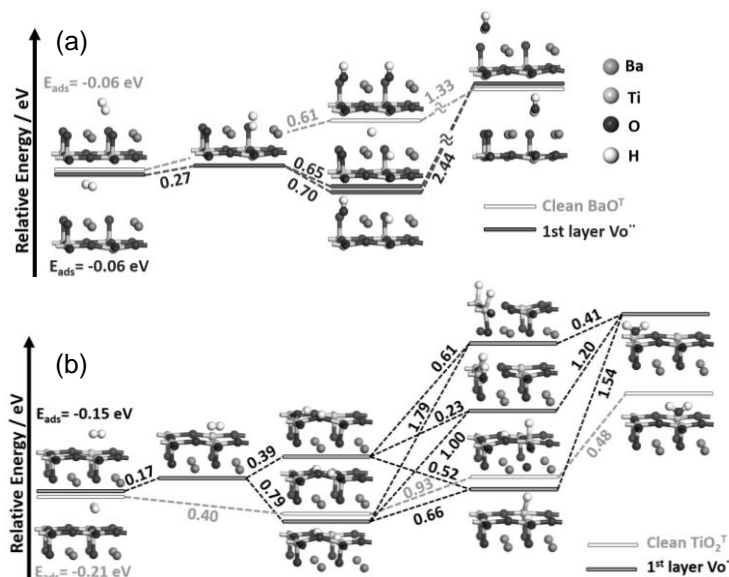


Fig. 1. H₂ reaction with the BaTiO₃(001) surfaces. (a) BaO^T surface, (b) TiO₂^T surface.

(1) G. Pacchioni, *ChemPhysChem*, **4**, 1041 (2003).

固体酸化物形燃料電池における三相界面の反応解析

○三原和也^{1,2}, 石元孝佳^{1,2}, 古山通久^{1,2} (九州大¹, JST-CREST²)

Chemical reaction analysis near triple phase boundaries at anode on solid oxide fuel cell
Kazuya Mihara,^{1,2} Takayoshi Ishimoto,^{1,2} and Michihisa Koyama^{1,2} (Kyushu Univ.,¹ JST-CREST²)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池は高温で作動し、高い発電効率を実現できる燃料電池である。しかし、更なる効率の向上を目指すためには気相・電解質・電極の三相が交わる三相界面での電極過電圧を低減することが重要である。そこで、本研究では電極、電解質で生じる素反応のキネティクスまで遡り、現象の本質をマルチスケール・シミュレーションで説明することを目的とする。

2. 計算方法

本解析モデルは河野らの論文¹をもとに、1次元パターン電極に基づいて定式化を行った。支配方程式は、化学反応における正味のフラックスをソース項として有する拡散方程式で記述した。また、三相界面における化学種のフラックスが電荷移動反応を通じた化学種の正味の生成率と等しくなるように境界条件を課した。本解析における表面化学反応と拡散の時間スケールは大きく異なるため、時間に関して支配方程式を陰的に離散化し、同式の空間の離散化には有限要素法を適用した。計算条件として、作動温度、全圧、YSZ パルク空孔率を 973K、 1.0×10^5 Pa、3.7%とした。

3. 結果および考察

本解析結果の評価を行うために計算で得られた I-V 特性と実験結果を比較した。比較対象には Vogler、水崎らの実験結果^{2,3}を用いた。Vogler らとの比較では水素、水蒸気分圧を 2.5×10^4 、 5.0×10^1 Pa、Ni、YSZ 幅を 20 μ m、水崎らとの比較では水素分圧を 3.0×10^3 Pa、水蒸気分圧を $4.0 \times 10^2 \sim 1.7 \times 10^3$ Pa、Ni、YSZ 幅をそれぞれ 10、25 μ m と設定し、実験と同様な条件で計算を行った。

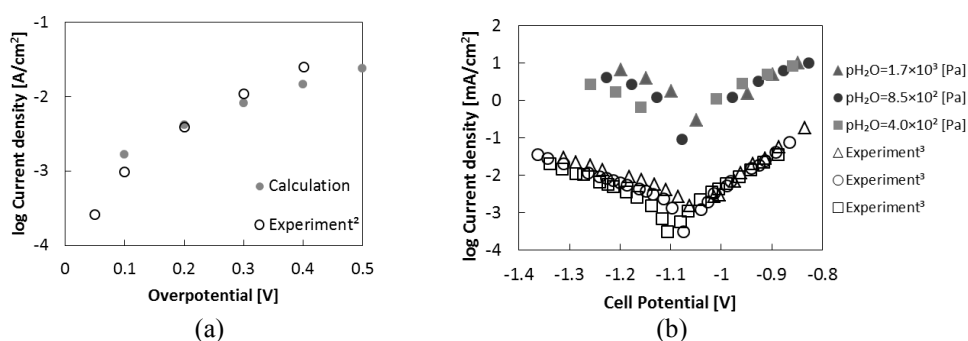


Fig. 1 Relationship of current density and (a) overpotential and (b) cell potential.

図 1(a)では、解析結果と Vogler らの実験結果が非常に近い値を示した。しかし、図 1(b)では解析結果の電流密度が水崎らの実験結果より大きな値を示した。本解析では入力パラメータとしての、化学種の熱力学データ、反応速度定数、拡散係数などは様々な論文から引用しているが、アレニウスプロットや密度汎関数法など、吸着や拡散に関するパラメータの算出方法が異なり、大きな値の幅がある。また、電荷移動反応の反応速度定数は実験結果とのフィッティングから求めた値で、Ammal や Cucinotta ら^{4,5}の DFT 計算によって示された値と異なっている。そこで、この入力パラメータの違いが本解析結果の I-V 特性にどのような影響を与えるのか考察を行った。結果の詳細については当日報告する。

(1) H. Kohno, S. Liu, T. Ogura, T. Ishimoto, D. S. Monder, K. Karan, and M. Koyama, ECS Transactions, **57**, 2821-2830 (2013).

(2) M. Vogler, A. Bieberle-Hutter, L. Gaucker, J. Warnatz and W. G. Bessler, J. Electrochem. Soc., **156**, B663-B672 (2009).

(3) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, and T. Yamamura, Solid State Ionics, **70/71**, 52-58 (1994).

(4) S. C. Ammal and A. Heyden, J. Phys. Chem. Lett., **3**, 2767 (2012).

(5) C. S. Cucinotta, M. Bernasconi, and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **107**, 206103 (2011).

SOFC 界面での SrZrO_3 の生成メカニズムとセル性能への影響に関する研究

○金江 秀¹, 川畑 勉², 井上 侑子⁴, 立川 雄也³, 白鳥 祐介^{1,2,3,4}, 谷口 俊輔^{2,4}, 佐々木 一成^{1,2,3,4} (九大工¹, 水素センター², カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所³, 次世代燃料電池産学連携研究センター⁴)

Mechanism of creating SrZrO_3 and influence of cell performance from SrZrO_3

Shu Kanae,¹ Tsutomu Kawabata,² Yuko Inoue,⁴ Yuya Tachikawa,³ Yusuke Shiratori,^{1,2,3,4} Shunsuke Taniguchi,^{2,4} and Kazunari Sasaki^{1,2,3,4} (Kyushu University Faculty of Engineering,¹ International Research Center for Hydrogen Energy,² WPI-I2CNER,³ NEXT-FC⁴)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の劣化の主要因の一つに電気絶縁性物質の内部生成がある。中でも一般的に広く用いられている SOFC において主に生成するのが SrZrO_3 である。この SrZrO_3 は焼結時や長時間の発電試験時に生成することは知られているが、具体的な生成メカニズムは明らかになっておらず、完全に生成を抑えることは現状できていない。そこで本研究ではセルの寿命を決める主要因である SrZrO_3 の生成に焦点あて、反応防止層焼結温度、反応防止層の厚さ、電解質材料焼結温度、カソード材料焼結温度の 4 つをパラメーターとして SrZrO_3 の生成メカニズムを明らかにし、またその SrZrO_3 の生成のセル性能への影響を調べる。

2. 実験

電解質材料を YSZ, アノード材料を Ni-YSZ, カソード材料を LSCF, 反応防止層として GDC を塗布したセルを使用する。反応防止層焼結温度 1300°C、反応防止層の厚さ 5 μm 、電解質材料焼結温度 1400°C で統一し、カソード材料 LSCF 焼結温度のみを(1)1000°C (2)1100°C (3)1200°C に変えた 3 種類のセルを作製し、実験条件を作動温度 800°C, 燃料を 3%加湿 H_2 , 電流密度 0.2A/cm² として電解質支持型セルを用いて 100h の発電試験を行った。焼結後と発電試験後の 3 種類のセルを SEM-EDX や STEM を用いて微細構造観察を行い、 SrZrO_3 の生成状況の変化を観察した。

3. 結果および考察

焼結後の LSCF 焼結温度(1)1000°C (2)1100°C (3)1200°C の 3 種類のセルを SEM-EDX によって観察を行った。その結果、 SrZrO_3 は YSZ-GDC 界面に(1)生成なし、(2)部分的に生成、(3)全面的に生成となった。Fig.1 には焼結後(2) 1100°C 条件の部分的に生成したセルの SEM-EDX 観察結果を示す。また、他の条件の SEM-EDX 観察結果は当日報告を行う。Fig.1 より、YSZ-GDC 界面の GDC に入り込む形で SrZrO_3 が生成していることがわかる。これはカソードから Sr が電解質より Zr が拡散し生成したと考えられる。Sr の拡散は界面での反応に留まり、YSZ 内部からはほとんど確認されなかった。

また、発電試験は(3)1200°C 条件の際は、セル電圧の低下によりほとんど電流を引くことができなかった。これは電気絶縁性物質の SrZrO_3 が全面的に生成しているため、大幅にセル抵抗が増大したことに起因する。またセルの抵抗値は(2)1100°C, (1)1000°C の順に大きくなったが、(1)1200°C と比較すると極端に小さな値となった。これは SrZrO_3 が Fig.1 のように部分的に生成していても全面的に生成している場合に比べてそこまでセル性能に影響していないことを示唆している。

当日は SrZrO_3 生成の LSCF 焼結温度に対する依存性と SrZrO_3 の生成状況がセル性能に与える影響を詳細に報告する

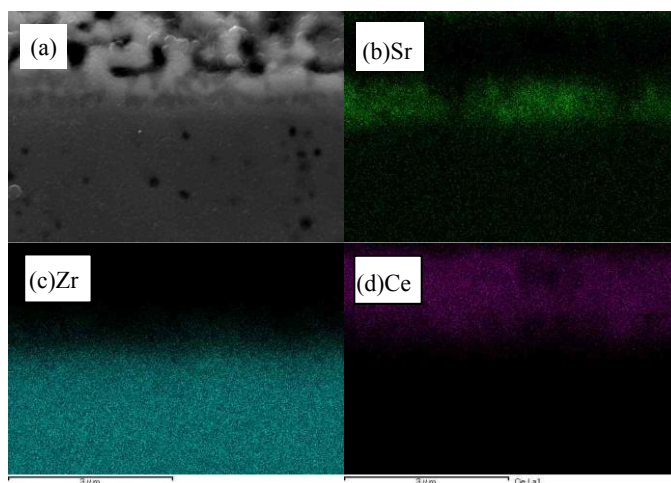


Fig.1 (2)LSCF1100°C 条件セルの SEM-EDX 像
(a)SEM 像(b)Sr(c)Zr(d)Ce

Pd(111)上に構築した Pt シェルモデルの表面構造と酸素還元反応活性

○番土 陽平, 渡邊 裕文, 轟 直人, 和田山 智正 (東北大学)

Electrochemical properties for Pt/Pd(111) prepared by molecular beam epitaxy
Yohe Bando, Hirofumi Watanabe, Naoto Todoroki, Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

1. 目的

Pt シェル-Pd コア(Pd@Pt)コアシェル型ナノ微粒子は、固体高分子形燃料電池(PEFC)用カソード電極触媒として、低白金使用量かつ高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことから注目されている¹。そのORR 高活性機構として、Pd@Pt コアシェル構造最表面の Pt 原子配列や圧縮歪みが大きくかかわっていると考えられるが、ナノサイズ微粒子の最表面構造や合金組成を規定することは一般的に困難である。そこで本研究では、Pt の原子層をその層厚を変えて Pd(111)単結晶基板上に堆積し、最表面構造と電気化学特性の関係を調査した。

2. 実験

超高真空(UHV)中で表面清浄化した Pd(111)単結晶基板上に基板温度 673K で Pt の堆積層数を変えて、Pt_nML/Pd(111)表面系を作製した。得られた表面に対する構造評価を反射高速電子線回折(RHEED)、走査トンネル顕微鏡(STM)、低速イオン散乱(ISS)、ならびに一酸化炭素をプローブ分子とした赤外分光法(IR)を用いて UHV 中で行った。次に、試料搬送機構を用い試料表面に対する大気による汚染を排して、不活性雰囲気としたグローブボックス内に移送後、N₂脱気した 0.1M HClO₄ 中において 0.15V から 1.0V(vs. RHE)の電位掃引範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。さらに溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法により対流ボルタンメトリー (LSV)を行い、0.9V における活性化支配電流(*j*_k)に基づき ORR 活性を評価した。またモデル表面合金の構造安定性を評価するため、試料表面に対して 0.6V-1.0V の電位サイクルを施し、その ORR 特性変化を調査した。

3. 結果および考察

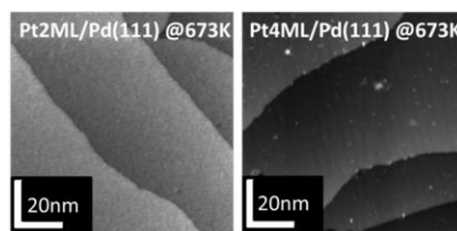
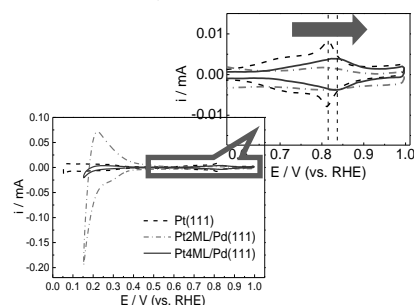
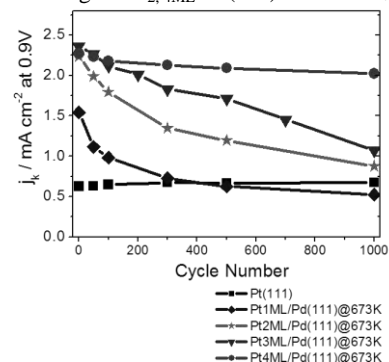
Fig. 1 に表面 Pt シェル層の厚さを変化させて作製した Pt₂ML/Pd(111) および Pt₄ML/Pd(111)の STM 像を示す。2ML および 4ML の Pt 堆積後の表面は、50-100nm 程度の広いテラス幅をもち原子レベルで平坦であることがわかる。対応する表面の RHEED 結果と合わせ、本研究の作製条件において堆積 Pt 層は Pd(111)基板上に原子レベルで平坦なエピタキシャル成長をしていることがわかる。Fig. 2 に Pt_{2,4}ML/Pd(111)の CV 曲線を清浄 Pt(111)の結果とともに比較して示した。Pt₂ML/Pd(111)では、0.2V 付近から Pd 基板中への水素吸蔵反応に対応する大きな電流がみられる。一方、Pt₄ML/Pd(111)では水素吸蔵電流が Pt₂ML/Pd(111)と比較して著しく小さくなっており、Pt シェル層厚が厚くなることにより基板 Pd(111)への水素吸蔵反応が抑制されたことがわかる。また両者ともに、0.8V 付近に表面 OH 基に起因する電流応答が現れており、特に Pt₄ML/Pd(111)では Pt(111)のバタフライピークに類似したピークが 15mV 高電位側にシフトして現れている。Fig. 3 に Pt_{1~4}ML/Pd(111)の ORR 活性が、酸素飽和 0.1M HClO₄ 中 0.6-1.0V の電位サイクル負荷によりどのように変化するかをまとめた。Pt₂ML/Pd(111)は 1000 サイクル後に ORR 活性が初期活性の 4 割程度まで減少したが、Pt₄ML/Pd(111)は電位サイクルに対して活性の低下はわずかであり最表面が電気化学的に安定であることがわかる。当日は ISS 測定から評価した as-prepared 試料の表面組成や、電位サイクル負荷による表面構造変化に関する UHV-STC 観察結果についても報告する。

4. 参考文献

(1) J. Zhang et al., J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 10955-10964

5. 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました。関係各位に感謝いたします。

Fig. 1. Pt_{2,4}ML/Pd(111)の STM 像Fig. 2. Pt_{2,4}ML/Pd(111)の CV 曲線Fig. 3. Pt_{2,4}ML/Pd(111)の電位サイクル中の ORR 活性変化

Pt_xNi_{1-x}(111)合金単結晶基板上に形成した Pt シェル層の酸素還元反応活性

○川村隆太郎, 浅野真仁, 轟直人, 和田山智正 (東北大)

Oxygen reduction reaction activities for Pt shells on Pt_xNi_{1-x}(111)

Ryutaro Kawamura, Masato Asano, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

1. 目的

Pt-卑金属合金は高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことから、固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒として検討されている。合金触媒は微粒子最表面原子層に Pt が偏析したコアシェル型構造をとることにより、高 ORR 活性と耐久性が得られることが知られているが、コア部の合金構造や局所的な組成が電極触媒特性に及ぼす影響を調べた研究はこれまであまり報告がない。Deli らは L₁₀ 規則構造を有する Pt₇₅Co₂₅ をコアとした Pt 系コアシェルナノ微粒子を作製し、その ORR 活性を評価している。その結果、コアを L₁₀ 規則構造とした場合、同一組成で規則構造をとっていない場合に比べ高活性であることを報告した¹。しかしながら一般に、ナノ微粒子触媒を作製する際の熱処理によりコアシェルナノ微粒子最表面とコア/シェル界面において構造の変化が誘起されるため、コア合金の構造規則性が活性に及ぼす影響を明らかにすることは困難である。そこで本研究では、Pt_xNi_{1-x}(111)合金単結晶上に Pt シェル層を分子線エピタキシ(MBE)堆積し、原子レベルで平坦なモデル合金表面を作製してその電極触媒特性を評価した。

2. 実験

超高真空(UHV)中で清浄化した Pt_xNi_{1-x}(111)基板上に MBE 法により Pt(111)エピタキシャル層を基板温度室温で堆積後、673K で 10min 間保持して試料表面を平坦化した。最表面構造を UHV 中で走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により観察した後、その電子状態を X 線光電子分光法(XPS)により分析した。このようにして作製及び評価した試料を大気酸化の影響を排して不活性雰囲気としたグローブボックス中に搬送し、N₂脱気した 0.1M HClO₄ 中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。さらに、溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法によりリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行い、Koutecky-Levich 式から求めた活性化支配電流密度(j_k)により ORR 活性を評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に状態図上で規則構造をとる Pt₅₀Ni₅₀(111),Pt₂₅Ni₇₅(111)基板上に 2ML 及び 4ML 相当の Pt(111)エピタキシャル層を堆積した試料の ORR 活性と、酸素飽和 0.1M HClO₄ 中 0.6-1.0V の電位サイクル負荷により活性がどのように変化するかまとめた。2ML-Pt/Pt₅₀Ni₅₀(111)の初期活性は Pt(111)のそれに対して約 20 倍と見積もられるが、1000 サイクル後には 5 割程度まで減少した。また、4ML-Pt/Pt_xNi_{1-x}(111)はそのいずれもが電位サイクルに対して活性がほとんど低下していない。Fig.2 に各試料表面及び電位サイクル負荷後の表面の UHV-STM 像を示す。いずれの表面も as-prepared では単原子以下の高さ方向の起伏に起因するモアレ構造が現れており、これは Pt エピタキシャル層と最表面下地層との格子不整合により表面ひずみが生じていることを示唆している。一方、電位サイクル負荷後ではモアレ構造は確認されない。以上の結果から、最表面 Pt 層のひずみにより ORR 活性が向上すると推定される。

参考文献:(1) Deli Wang et al., *Nature Mater.*, **12**, 81 (2013).

謝辞:本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました。関係各位に感謝いたします。

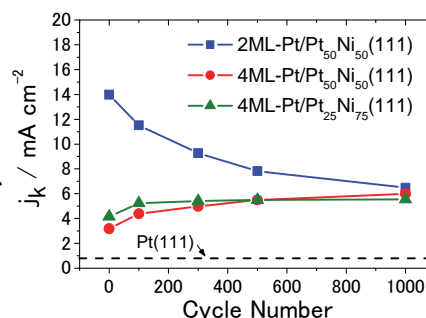


Fig.1 ORR activities of Pt/Pt_xNi_{1-x}(111) during PCs

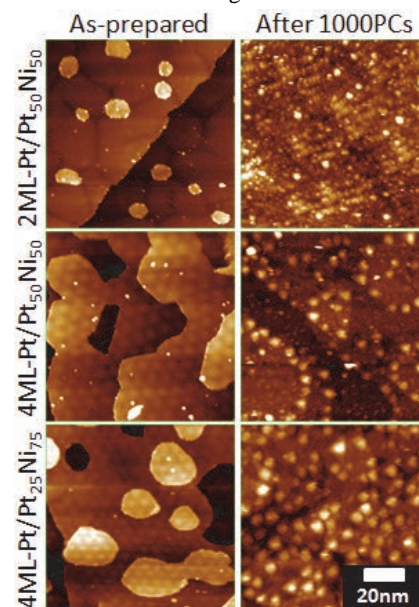


Fig.2 STM images of Pt/Pt_xNi_{1-x}(111)

小型円筒 SOEC の温度応答に対する非定常数値計算

○水澤 竜也, 荒木 拓人 (横浜国大)

Unsteady calculation of temperature response in a micro-tubular SOEC
Tatsuya Mizusawa, Takuto Araki (Yokohama National Univ.)

1. 目的

固体酸化物形電気分解セル (SOEC) による水蒸気電解は, 吸熱反応であり過電圧に由来する発熱を吸熱反応へ再利用可能なことから, 電力から化学エネルギーへの変換効率が高い特徴を持つ。そのため太陽光や風力に由来する電力の負荷平準を行う大容量の電力貯蔵装置としての利用が期待されている¹。特にサーモニュートラル電圧² ($V_{th} = \Delta H/nF$) における電解では熱力学的に吸発熱が釣り合うため, 熱の再利用に加え温度変化の抑制が容易になり得る。一方でこれらの利点を有効利用するためには SOEC 内部の温度分布を理解する必要があるが, これまでに温度分布に着目した例は少ない。特に負荷平準を目的とした電力貯蔵装置としての利用が想定されることから, 非定常挙動の理解が重要であるが, この非定常温度応答に関する報告例はほとんどない。そこで本研究では小型円筒 SOEC 単セル内の非定常温度応答を明らかにすることを目的とし, 数値計算を行った。

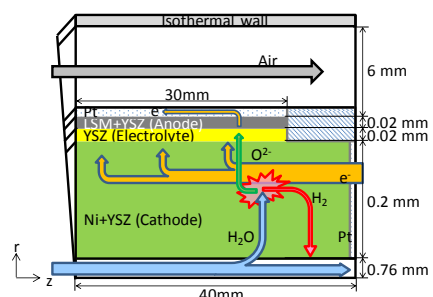
2. 数値計算モデル

図 1(a)に本計算で用いた小型円筒 SOEC の二次元円筒モデルの概略図と寸法を示す。セル構成は, 水蒸気極 (カソード) は Ni+YSZ, 電解質は YSZ, 空気極 (アノード) は LSM+YSZ とした。図 1(b)に本計算で想定したガス供給方向および電子負荷の方向を示した。LSM+YSZ 表面では金属集電体を想定し, z 方向への電子電位勾配は無いものとした。本計算では SOEC 内部で, 熱伝導・物質拡散を二次元的に解き, 多孔質電極表面では熱伝達, 物質伝達を考慮した。LSM+YSZ 電極表面と電気炉を想定した等温壁表面との間では熱輻射を一次元的に解いた。流路内は両極ともに完全に発達した層流と仮定し, Ni+YSZ 極側では対流の流れ方向一次元で考慮した。非定常計算は熱・物質輸送について行った。計算条件は平均電流密度 $0.0A/cm^2$ (開回路) から $0.4A/cm^2$ にステップ状に負荷を与え, 等温壁およびガス供給温度は $850^{\circ}C$ とした。平均電流密度はアノード電極面積を用いて算出した。

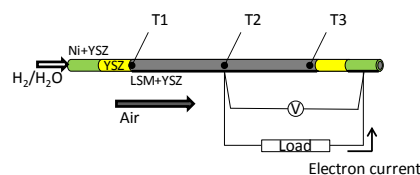
3. 結果および考察

図 1(b)に示す各位置における温度 T1, T2, T3 の非定常応答を図 2 に示す。集電位置に近い反応領域端の温度 T3 は単調に上昇する一方で, 反応領域反対の温度 T1 は単調に低下しており円筒 SOEC 内部で温度上昇・低下が同時に起きている。また反応領域中心では温度 T2 が低下から上昇に変化している。このように小型円筒 SOEC 内部では位置により温度応答が異なり, 小型円筒 SOEC を用いた水蒸気電解装置の熱管理において, 位置による温度応答の違いを考慮することが必要となり得る。

- (1) T. Mutoh, et al., *Trans. JSME, Series B*, **79**, 808(2013-12), 2582-2586.
- (2) Z. Wang, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(2010), 4451-4458.



(a) Geometry of the model



(b) Micro-tubular SOEC
Fig. 1 A numerical model

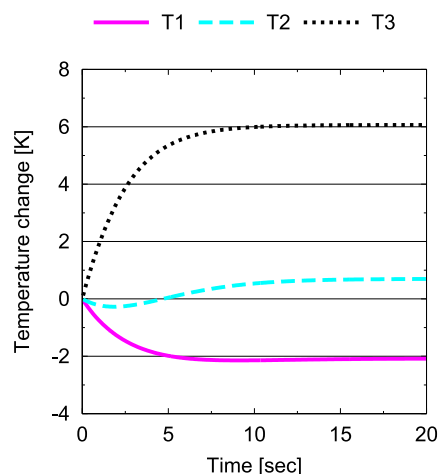


Fig. 2 Unsteady temperature response for each point.

過塩素酸水溶液中での Pt/C 触媒劣化の同一場所 FE-SEM 観察

○池山美紗子¹, 衣本太郎¹, 西平博美¹, 北山小和圭², 松岡美紀¹, 津村朋樹¹, 豊田昌宏¹
(大分大工¹, 大分大院工²)

Degradation of Pt/C Catalyst Monitored by Identical Location Field Emission Scanning Electron Microscopy
in HClO₄ Solution

Misako Ikeyama, Taro Kinumoto, Hiromi Nishihira, Sawaka Kitayama, Miki Matsuoka,
Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードには白金担持カーボン(Pt/C)触媒が使用され、発電条件によって Pt 粒子の溶解、大径化や脱落により比表面積が低下して劣化することが知られている。そこで発表者らは、過塩素酸水溶液を電解液としたハーフセルにおいて、Pt/C 触媒中の Pt 粒子の劣化過程を、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で同一場所を観察する技術(IL-FE-SEM)を用いて調べてきた¹。本発表では、窒素と酸素雰囲気での劣化過程について報告する。

2. 実験

PEFC 用 Pt/C 触媒(田中貴金属工業製, 白金担持率: 46.7wt %) をグラッシーカーボン円板上に分散後, Nafion 薄膜で固定化して作用電極とした。対極には白金網を用い, 対極室に水素を流通させた。参照極には可逆水素電極を用いた。60°C, 窒素雰囲気 0.1 mol dm⁻³ 過塩素酸水溶液中でサイクリックボルタメトリーを測定し, 有効表面積を求めた。その後, 劣化試験を, 上記温度と電解液で, 窒素または酸素雰囲気で下限 0.6 V, 上限 1.0 V, パルス時間 3 秒とする電位パルス試験で 10,000 パルスまで行い, Pt/C 触媒の同一場所の劣化過程を FE-SEM で観察した。

3. 結果および考察

Figure 1 に窒素雰囲気でのパルス試験中の IL-FE-SEM 画像の一例を示す。丸で囲まれた Pt 粒子に注目すると, 2,000 パルス後で合体, 5,000 パルス後に小径化した様子が観察された。それを含め, 粒子の形態変化として小径化, 消滅, 大径化およびカーボン担体上での合体と析出の挙動が, 雰囲気にかかわらず観察された。

Figure 2 にパルス試験中の 750 個の Pt 粒子の挙動を示す。図中の塗りつぶしが窒素雰囲気, 空白が酸素雰囲気, 四角が小径化と消滅の合算, 丸印が大径化, 上三角形が合体, そして下三角形が析出を表している。10,000 パルス後で小径化と消滅, 大径化および析出は, 窒素雰囲気でそれぞれ 19.7%, 3.9%, 2.0% であり, 酸素雰囲気で 20.0%, 4.8%, 1.5% であった。窒素雰囲気では析出が多く, 酸素雰囲気では小径化と消滅, 大径化が多くなる傾向であった。合体は窒素雰囲気で 4.0% であったのに対し, 酸素雰囲気で 6.4% と明らかに多かった。

参考文献

- (1) T. Kinumoto, H. Nishihira, M. Matsuoka, N. Eguchi, T. Tsumura, and M. Toyoda, *Electrochemistry*, **83**, 12-15 (2015).

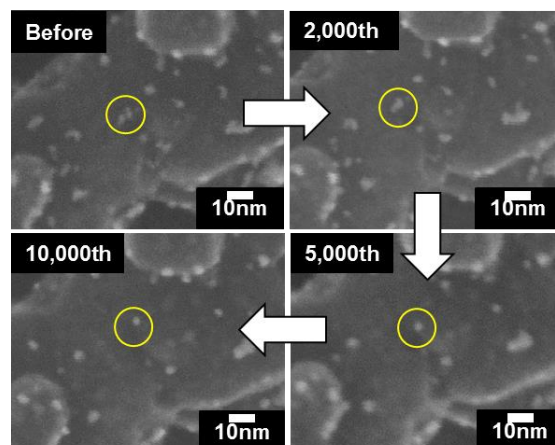


Fig. 1 Typical IL-FE-SEM images of Pt/C during the durability test in N₂.

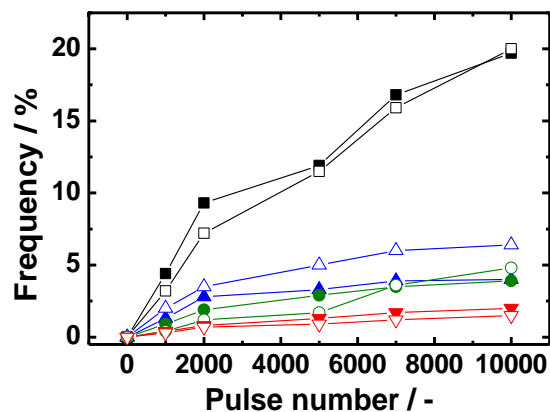


Fig. 2 Frequency for degradation of Pt particles during the durability tests.

Pr₆O₁₁+NiO 含浸 SOFC 用 LNF 空気極の検討

○石井寛人、吉岡駿、千葉玲一 (日大工学部)

A study of LNF cathode infiltrated with Pr₆O₁₁+NiO
Hiroto Ishii, Syun Yosioaka, Reiichi Chiba (Nihon university)

1. 目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は低温動作により空気極の電極性能は大幅に低下する^{1,2}。性能向上には三相界面を拡大することが有効である。本研究では低温で空気極内に導入できる含浸法を用いて微細な状態で触媒を導入し、LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃(LNF)空気極性能の向上を試みた。また、触媒として混合導電体である Pr₆O₁₁ に NiO を添加することで触媒の粒成長を抑制できるか検討した³。

2. 実験方法

電解質(8YSZ)基板にスピコート法で有機金属溶液 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC)を4回塗布し、セリア中間層を形成した。その上に LNF を塗布し 1100℃で2時間焼成し、白金ペーストを用いて対極と参照極を設けた(電極の有効面積 0.283cm²)。その後、触媒を滴下含浸してセルを作製した。この含浸触媒は約 3wt% の PrO₂ 及び NiO の含む有機金属溶液を 0.67PrO_{11/6}-0.33NiO となるように調製したものである。触媒の粒径評価は 8YSZ 基板にスピコート法で薄膜を作製し、X 線回折法により行った。セルは三端子交流インピーダンス法を用いて空気雰囲気電気炉で空気極特性の評価を行った。

3. 結果および検討

Fig.1 に含浸触媒の X 線回折ピーク幅より算出した Pr₆O₁₁ 結晶粒子径の焼成温度依存性を示す。Ni 添加により最大 1/2 まで Pr₆O₁₁ 結晶粒子の粒成長を抑制することが出来た。この触媒を含浸した空気極と含浸していない空気極の交流インピーダンスプロットを Fig.2 に示す。含浸前の LNF 空気極に比べ 1 回含浸により界面抵抗は約 1/13 まで低減でき、4 回含浸では約 1/75 まで低減できた。含浸により電極性能が大幅に向上した。

Fig.3 に 4 回含浸した空気極の通電結果を示す。106A/cm² と比較的低い電流密度の電流を印加したことで初期特性と比較し、空気極性能が劣化した。その後、約 3 倍の 353A/cm² 通電したことにより電極性能は改善されたが、通電前と比較すると電極性能は劣っている。通電により含浸触媒と LNF 空気極が反応してしまったため劣化したのではないかと考えられる。

参考文献

- (1) 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社、2010 年、pp.155-212。

- (2) N.Minh, J.Am.Ceram.Soc. Vol.76.pp.563-588(1993).

- (3) Reiichi Chiba, Hiroki Aono, and Kiyotaka Kato, ECS Transaction, Vol.57(1), pp.1831-1840(2013).

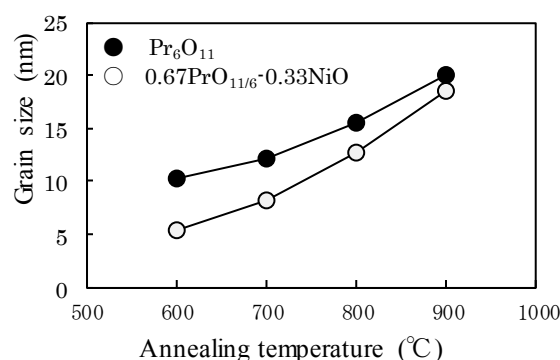


Fig.1. Pr₆O₁₁ grain size measured by XRD analysis.

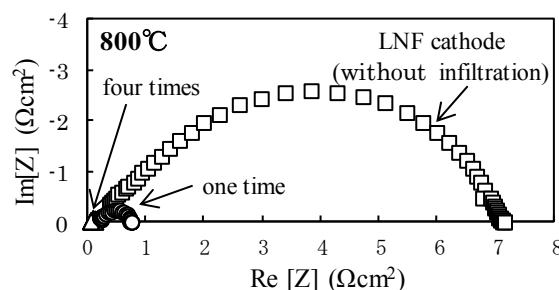


Fig.2. AC impedance plots for an LNF cathode infiltrated with 0.67PrO_{11/6}-0.33NiO and LNF cathode (without infiltration) at 800°C.

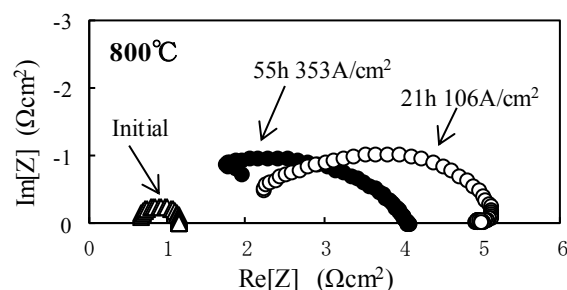


Fig.3. AC impedance plots for an LNF cathode infiltrated with 0.67PrO_{11/6}-0.33NiO for four times at 800°C. Before the measurement, 106mA/cm² DC current was loaded for 21 hours, then 353mA/cm² DC current was loaded for 55 hours.

低電圧ソリューションプラズマ法による金属ナノ粒子の合成(4)

○堀口元規¹, 近岡 優¹, 城石英伸¹, 中島達朗², 松田直樹²
(東京工業高等専門学校¹, 産総研九州センター²)

Synthesis of metal nanoparticles by low-voltage solution plasma processing (4)
Genki Horiguchi¹, Yu Chikaoka¹, Hidenobu Shiroishi¹, Tatsuro Nakashima², and Naoki Matsuda²
(Tokyo National College of Technology¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology²)

1. 目的

低電圧ソリューションプラズマ(LV-SP)法による金属ナノ粒子の合成は、低消費電力かつ低コストであることなど、利点が多い。LV-SP 法により合成される Pt ナノ粒子の粒子径が 20 nm 程度と大きいことが課題であったが、当研究室では、対極への W 線の使用や半波整流、マイクロバブルの使用により、LV-SP 法により 5 nm 程度の Pt ナノ粒子の合成が可能であることを報告してきた。本研究では、電解質として用いた KNO₃ 濃度の調節やセル内での電極配置の変更によって、LV-SP 法により合成される Pt ナノ粒子の粒子径をさらに低減させることを目的とした。

2. 実験

45～85℃ に加熱した 0.86～2.58 mM KNO₃ 水溶液をフローセルへ 24 mL/min の流速で供給した。マイクロバブルを用いた合成では、KNO₃ 水溶液中にマイクロバブル発生装置((有)OK エンジニアリング¹, OKE-MATRIX-MB01)を用いてマイクロバブルを発生させた。フローセル内では W 線(ニラコ, 1.0 mmφ)と Pt 線(ニラコ, 0.5 mmφ)1 本または 2 本を 0.2 mm 間隔で対向させた。電源トランス(豊澄電源機器, SD41-02KB)から生じる 440 V の交流電圧を半波整流し、電極間に 4～10 分間印加することによってプラズマを発生させ、Pt ナノ粒子を調製した。電圧印加後の Pt ナノ粒子を含む溶液を 100 nm メンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し、Vulcan XC-72R を加えて一晩攪拌した後、濃縮、遠心分離、真空乾燥により Pt ナノ粒子混合カーボン粉体(Pt/XC72)を得た。キャラクタリゼーションは、XRD, FE-SEM, TG により行った。

LV-SP 法により作製した Pt/XC72 2.0 mg を、0.1 wt% Nafion - MeOH 溶液 1 mL 中に分散させ、グラッシーカーボン(GC)電極上にキャストし、1 h 乾燥させ、触媒修飾電極とした。0.1 M HClO₄ 水溶液中で、参照極を RHE 電極、対極を Au 線として、回転リングディスク電極法を用いて酸素還元電流を測定した。また、触媒の劣化加速試験は、FCCJ 電位サイクル試験法 1/2 (三角波 1.0 V～1.5 V)に基づいて行った。

3. 結果および考察

種々の KNO₃ 水溶液にマイクロバブルを発生させ、LV-SP 法により Pt ナノ粒子を合成した際のソリューションプラズマ発光回数及び Pt ナノ粒子径を Table 1 に示す。KNO₃ 濃度の上昇に従って、ソリューションプラズマ発光回数が増加する傾向が見られた。これは、KNO₃ 濃度上昇に伴い溶液の電気伝導度が上昇したためと考えられる。また、Pt ナノ粒子のサイズは KNO₃ 濃度が 2.06 mM のときに最も小さくなり、0.2 mM 程度の濃度のずれで、生成する Pt ナノ粒子のサイズがおおよそ 2 倍程度変化することが明らかになった。

Pt 線 2 本と W 線を対向させた場合、プラズマ発光回数は 1 本の場合と比較しておおよそ 1.5 倍に増加するとともに、単位時間当たりの Pt ナノ粒子の生成量は約 3 倍になった。プラズマ発光回数が増加すると粒子径が増加する傾向にあるが、Pt 線を 2 本用いることによって、スパッタされる場所が広範囲に分散し、粒子径の増大を抑制したと考えられる。

調製した触媒による酸素還元反応の測定結果は当日報告する。

謝辞

(有)OK エンジニアリング松永様, (独)産業技術総合研究所 亀田直弘博士にはマイクロバブルに関してのアドバイスや粒子径測定をしていただきました。心より感謝申し上げます。

Table 1 Result of Pt nanoparticle synthesis by the LV-SP method at various KNO₃ concentrations.

Sample No.	[KNO ₃] / mM	Number of light emissions / min ⁻¹	Particle size of Pt / nm ¹⁾
1	0.86	60.0	8.50 ± 1.11
2	1.72	147.0	6.40 ± 0.45
3	1.89	95.2	3.93 ± 0.23
4	2.06	318.9	3.25 ± 0.12
5*	2.06	493.8	3.93 ± 0.09
6	2.58	498.1	7.31 ± 0.88

1) Analyzed by XRD measurements with Scherrer equation.

* Using two Pt wires.

¹ <http://www.k3.dion.ne.jp/~matrix/>

Pt 担持多層カーボンナノチューブ触媒の酸素還元およびアンモニア酸化触媒活性に与える分散法の影響

○白坂亮¹, 青柳朔水¹, 城石英伸¹, 太田拓², 蒲生西谷美香² (東京高専¹, 東洋大²)

The effect of dispersion methods on oxygen reduction reaction and ammonia oxidation activity for multiwall carbon nanotube supported Pt.

Ryo Shirasaka¹, Sakumi Aoyagi¹, Hidenobu Shiroishi¹, Hiraku Ota², and Mika N.- Gamo²
(Tokyo National College of Technology¹, Toyo University²)

1. 目的

回転リングディスク電極法(RRDE 法)を用いて触媒微粒子の活性を評価する場合, グラッシーカーボンディスク電極(以降: GC 電極)等に触媒分散液をキャストして作用電極を作製する方法が一般的である. 触媒分散液は, 超音波や遊星ボールミルまたは攪拌によって調製することが多い. しかし, 分散法によっては均一に塗布できない場合があり, 溶媒や乾燥方法を工夫することなどが行われてきた^{1,2)}. 本研究では, Pt 担持多層カーボンナノチューブ触媒(以降: Pt/MWCNT) 分散液を超音波, 攪拌, 遊星ボールミルおよび振盪の 4 つの分散法を用いて作製し, GC 電極上の分散状態を評価するとともに, 酸素還元やアンモニア酸化触媒活性への影響を検討した.

2. 実験

本実験では, マイクロウェーブポリオール法³⁾を用いて合成した 33.6 wt% Pt/MWCNT (5.57 ± 0.11 nm) 触媒を 2 mg/mL となるように分散液を調製した. 調製方法として以下の 1) 超音波法(以後, 試料名を US-照射時間と称す), 2)攪拌法(ST-回転速度-攪拌時間と称す), 3) 遊星ボールミル法(PB-回転速度-回転時間-ジルコニアボール数と称す)および 4) ジルコニアボールを添加し振盪する振盪法(SH-回転速度-振盪時間-ジルコニアボール数)の 4 つの方法を用いた. 調製した各触媒分散液を GC 電極上に 10 μL キャストし, 1 時間風乾した後, デジタル顕微鏡(MSP-3080, PANRICO)を用いて触媒の分散状態を観察した. 電気化学測定は, RHE を参照極, 金線を対極に用い, 0.1 M HClO₄ 中において CO-stripping を行い, 電気化学活性比表面積(ECSA)を算出した. その後, 0.1 M KOH を電解液とした RRDE 法によって窒素および酸素下で酸素還元能を測定した後, 電解液を 0.1 M NH₃-0.1 M KOH として窒素雰囲気下でアンモニア酸化能を測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に, 種々の分散法を用いて作製した GC 電極の表面写真を示す. 写真上で比較的色彩が暗い場所が GC 電極面であり, 明るいクラスター部が触媒微粒子である. 超音波法および遊星ボールミル法を用いた場合, 触媒微粒子が細かく砕かれ, GC 電極表面上に比較的均一に分散していることが確認された. 一方, (b), (c) の攪拌法および振盪法の場合は, 上述の方法に比べてキャストされた触媒粒子が砕かれずに存在していた. また, GC 電極表面の外周まで触媒微粒子が行き渡らず, 中心に触媒が凝集する場合が多かった. RRDE 法によって酸素還元能を評価する際, GC 電極上の Pt リングにて酸素還元反応にて発生した過酸化水素を捕捉するが, 今回の攪拌法や振盪法のように触媒が GC 電極上に均一に分散していない場合, 過酸化水素の正確な定量ができないことが懸念される. これらの結果から, 分散法によってキャストされる触媒の状態が異なるため, 触媒の評価を正確に行うためには触媒分散法の最適化が必要であると考えられる. 各分散法で作製した修飾電極の酸素還元能およびアンモニア酸化能の違いについては当日報告する.

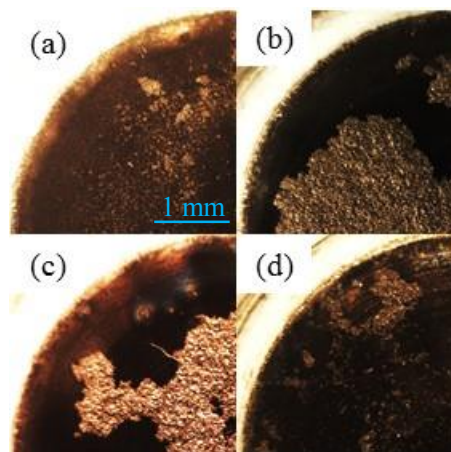


Fig. 1 The images of GC|0.1 μm Nafion [33.6 wt% Pt/MWCNT] electrodes prepared by various dispersion methods. (a) US-30 min, (b) ST-500 rpm-24 h, (c) SH-1000 rpm-1 h-3 and (d) PB-250 rpm-30 min-12.

- (1) T. Okajima, *Electrochemistry*, **81**, 717 (2013).
- (2) 衣本 太郎, 山田 裕久, *Electrochemistry*, **79**, 116 (2011).
- (3) Z. Liu et al., *J. Power Sources*, **139**, 73 (2005).

チオール単分子膜被覆金ナノ粒子修飾電極上への酵素の電解析出およびそのバイオ電池への応用

○渡邊敏夫¹・山田洋平^{1,2}・安澤幹人¹・高柳俊夫¹・薮谷智規³・櫻庭春彦⁴
(徳島大¹・阿南高専²・愛媛大³・香川大⁴)

Electrodeposition of enzymes on a thiol monolayer covered gold nanoparticle electrode and
its application to biofuel cell

Toshio Watanabe¹, Yohei Yamada^{1,2}, Mikito. Yasuzawa¹, Toshio Takayanagi¹, Tomoki. Yabutani³, Haruhiko Sakuraba⁴ (The Univ. of Tokushima¹, Anan technical college², Ehime Univ.³, Kagawa Univ.⁴)

1. 目的

近年、グルコースをバイオマスエネルギー源とするバイオ燃料電池が注目されている。その酵素の固定化や応答の長期安定性などにはまだ多くの課題が残されている。本研究室では簡便に酵素を電極に固定化する方法として電解析出法¹に注目し、これまでにビリルビンオキシダーゼ (BOD) 活性を有する耐熱性菌由来 *Bacillus subtilis* *CotA*²の電極固定について検討した³。さらに、電解析出における電極表面の親疎水性、直鎖チオールのメチレン鎖長との関係性について調査した。その結果、メチレン基を 4-6 個有する疎水性チオール修飾膜に対して応答が極大値を示すことを明らかにした。

これらの研究に基づき、チオール単分子膜をあらかじめ被覆した金ナノ粒子を修飾した電極を作成し、その電極上への酵素の電解析出を試みた。金ナノ粒子は高い電気伝導性、比表面積を有しており、バイオセンサーやバイオ電池の電極修飾剤として利用されている⁴。*CotA* 及びグルコースオキシダーゼ (GOx) をそれぞれカソード、アノード極用の酵素として選択し、その電気化学的特性評価を行った。

2. 実験

カソード用電極を次のように作製した。①金ナノ粒子の修飾：0.2 g/mL HAuCl₄と0.1 M KClを含む溶液 200 μ L 中で金電極（電極径3 mm, または多層CNT修飾電極）に定電位を印加した（-240 mV vs. Ag/AgCl 60 秒間）。②金ナノ粒子上へのチオール被覆：100 mM エタンチオールエタノール溶液中に①の電極を1時間浸漬し、エタノール、水で洗浄した。③酵素の電解析出：*CotA* (360 U mL⁻¹) 20 μ L と2 mM TritonX-100を含むpH 6.5の0.1 Mリン酸緩衝液(PBS)130 μ L をサンプル管に入れ、②の金電極を浸漬、定電位を印加した（1100 mV 5 分間）。④電流測定：pH 5.0 酢酸緩衝液 3 mLに酸素を5 分間通じ、700~0 mVでLSV(CV)測定した（室素雰囲気下の試料をブランクとする）。GOxを修飾するアノード用電極作成では、③の操作をGOx (2400 U mL⁻¹) 20 μ L と2 mM TritonX-100を含むpH 7.0 PBS130 μ L 中で1300 mV 5 分間の定電位を印加、その後水洗せずに1%キトサン溶液中で-1300 mV 15 分間の定電位を印加するように変更した。GOx電極は20 mM グルコース溶液に浸漬し100~700 mVでLSV測定した（pH 7.0 PBSをブランクとした。）。

3. 結果および考察

エタンチオール被覆金ナノ粒子上に *CotA* を電解析出した電極では、メディエータ未添加時に O₂ 存在下で 400 mV 付近に O₂ 還元に伴う電流を確認することができた(Fig. 1)。一方、GOx 修飾アノード用電極では、このような直接電子移動は確認できず、メディエータ (p-ベンゾキノン) 存在下では電流応答を検出できた。バイオ電池構成のためにはメディエータの固定化が必要で、安定した固定化法について現在検討中である。

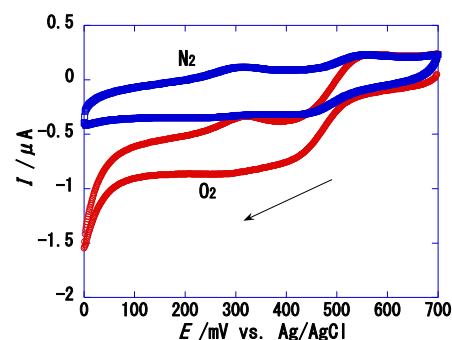


Fig. 1 Cyclic voltammogram at a *CotA* electrodeposited electrode.

(1) N. Matsumoto et al., *Anal. Chem.*, **74**, 362 (2002), (2) S. Sakasegawa et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**, 972 (2006), (3) T. Watanabe et al. *Int. J. Mod. Phy. Conf. Ser.* 6, 150 (2012), (4) Y. Guo et al., *Electrochimica Acta* 55, 3927 (2010)

酸化チタン表面の酸素欠損サイトが酸素還元反応に与える影響

○岩田圭史, 才田隆広 (名城大)

Influence of oxygen vacancy on titanium oxide surface to the oxygen reduction reaction

Keishi Iwata, Takahiro Saida (Meijo Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、環境低負荷な次世代電源の1つとして注目されている。しかしながら、電極触媒として白金を用いているため、高コスト化が避けられない。このため、広範な PEFC の普及に向けたコスト低減手法の1つとして、白金を使用しない非白金系触媒の開発が進められている。非白金系触媒では、部分酸化処理を行った炭窒化物($\text{TaC}_x\text{N}_y\text{O}_z^1$ 、 $\text{ZrC}_x\text{N}_y\text{O}_z^2$ 、 $\text{NbC}_x\text{N}_y\text{O}_z^3$ 、 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z^4$)が、酸素還元反応(ORR)に対して高い活性を示すと報告されている。これら部分酸化した炭窒化物が高い ORR 活性を示す要因として酸素欠損サイトの関与が挙げられている。一方で、部分酸化した炭窒化物では、純粋な酸化物とは違い、電気陰性度が異なる炭素、窒素、酸素が共存し、さらに酸化状態により結晶構造も変化するため純粋に酸素欠損サイトだけの影響を切り出して評価することが難しい。そこで、本研究では、酸素欠損サイトの本質的な影響を調査するために出発物質の結晶構造を維持したまま、酸素欠損サイトを導入した酸化チタンを合成し、その ORR 活性を評価した。

2. 実験

本研究では、市販の酸化チタンを出発物質とし、酸素欠損サイトを導入させるために還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いた。酸化チタンおよび水素化ホウ素ナトリウムを窒素雰囲気下で混合した後、坩堝に移し、少量の純水を加えた。その後、大気中にて 500°C で 12 時間焼成を行った。焼成した試料は、純水での洗浄により残留ナトリウムを除去し、乾燥して得られた粉末を評価試料とした。得られた試料の物性を XRD およびラマン分光法、UV-vis、XPS にて評価した。また、ORR 活性は、酸素中およびアルゴン流通下の $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中にて得られたサイクリックボルタモグラムの差分値より ORR 開始電位を見積もり評価した。

3. 結果および考察

還元処理後の酸化チタンは、白色から黒色に変化していた。一般に酸化チタンの黒色化は、酸素欠損サイトの導入後に観察されるため、本研究においても還元処理後では酸化チタンに酸素欠損サイトが導入されたと考えられる。図 1 に還元処理前後の酸化チタンの XRD パターンを示す。ここで、還元処理前後での XRD パターンを比較すると、僅かにピーク位置がシフトしていた。このピークシフトは、酸素欠損サイトが導入されたことにより生じた結晶構造の歪みによるものであると考えられる。しかしながら、シフト量が僅かであるため基本骨格は、出発物質と同じルチル構造を有していると考えられる。還元処理前後の電子状態を XPS により比較すると、Ti $2p_{3/2}$ に由来するピークは殆ど変化しなかったが、O1s に由来するピークは、僅かに高エネルギー側にシフトしていた。以上の結果から、出発物質のルチル構造を維持し、僅かに酸素欠損サイトが導入された還元性酸化チタンを合成した。そこで、酸素欠損サイトが ORR 活性に与える影響を調査するために $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中にて電気化学測定を行った。その結果、酸素欠損サイトを導入した還元性酸化チタンの方が、未処理の酸化チタンよりも ORR 開始電位が約 0.1 V 高い結果となった。但し、還元性酸化チタンの場合、アノードスキャンとカソードスキャンでは ORR 開始電位が大きく異なっていた。この要因として、還元性酸化チタン表面上にて生じている再酸化と還元の酸化還元反応が挙げられるが、詳細については現在調査中である。この調査結果も含めて、当日、酸素欠損サイトが ORR 活性に与える本質的な影響について発表する。

(1) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem.Soc.*, **155**, B400 (2008).

(2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem.Soc.*, **157**, B885 (2010).

(3) K. D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, M. Matsumoto, H. Imai, K. Ota, *Electrochem. Acta*, **55**, 7290 (2010).

(4) 水藤雄章, 石原顕光, 荒尾正純, 松本匡史, 今井英人, 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎, *燃料電池*, **12**, 130 (2013).

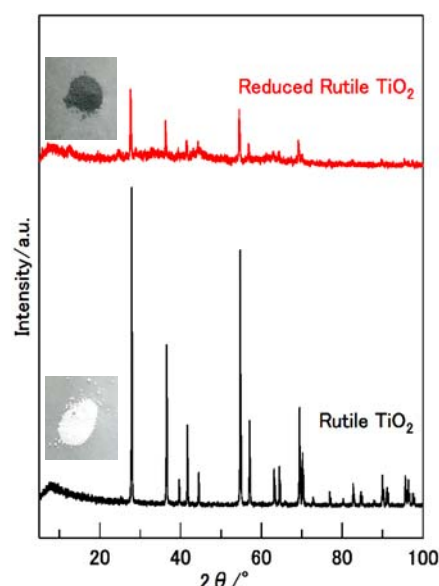


図 1. 還元処理前後のルチル型酸化チタンの XRD パターン。挿入図は、還元処理前後の写真

リングディスクフロー電極法を用いた酸素還元能の評価

○高橋 勝國¹, 中村 源一郎¹, 城石 英伸¹, 岡田 達弘 (東京高専¹, (株)つくば燃料電池研究所²)

Evaluation of oxygen reduction properties by a ring-disk flow electrode method
Masakuni Takahashi¹, Genichiro Nakamura¹, Hidenobu Shiroishi¹, Tatsuhiko Okada²,
(Tokyo National College of Technology¹, Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.²)

1. 目的

回転リングディスク電極法(RRDE法)は, 電極が回転することにより, 電極表面の物質移動速度を制御することで, 電極活性を定量的に解析する手法であり¹, 燃料電池の触媒活性などの電極活性を測定する場合, よく用いられる方法である. しかしながら, RRDE法で必要となる電極回転装置, グラッシーカーボン-Pt リング電極, 電気化学測定セルのコストが高いことや, 電解液の蒸発が無視できる温度範囲に測定が制限されるという問題点がある. そこで本研究では, より安価に電気化学測定が行える新たな方法として, 回転リングディスク電極法とチャンネルフロー電極法の利点を組み合わせた「リングディスクフロー電極法」を新たに開発するために, 基礎科学的事項を検討するとともに, 市販の燃料電池用触媒を用いて酸素還元反応を測定した.

2. 実験

2.1 触媒修飾電極の作製

20 wt% Pt/XC72(E-TEK) 2.00 mg を 0.1 wt% Nafion-メタノール溶液 1 mL に加え, 振盪法(500 rpm, 1 h)を用いて懸濁させた. リングディスクフロー電極法で用いるグラッシーカーボン(GC)ディスク電極(5 mm ϕ)上に計 7 μ L をキャストし, 1 時間室温で乾燥することによって触媒修飾電極を作製した.

2.2 リングディスクフロー電極法による電気化学測定

Fig. 1 に本研究で作製したリングディスクフロー電極法の装置図を示す. カセットチューブポンプ(SMP-21S, EYELA)を用いて電気化学セルへ制御された流量で電解液を循環させた. 測定には, 電解液として 0.1 M HClO₄, 対極と参照極は Nafion®115|ElectroChem 触媒付きカーボンペーパー EC-E20-10-07(1.0mgPt/cm²)|H₂ 電極電極を使用した. また, 酸素還元電流は窒素下で測定したブランク電流を差し引いて見積った.

3. 結果および考察

Fig. 2 にリングディスクフロー電極法を用いて測定した, 市販白金触媒における酸素還元反応の分極曲線を示す. RRDE法と比較すると, 酸素還元電流の立ち上がり電位はほぼ同じであったが, 低電位側でのカソード電流値は低かった. これは GC ディスクとリード線との接続部分の抵抗値が高いためであることがわかった. 当日は, ディスクとの接触部分の改善した結果について報告する.

また, ディスク電極とリング電極の高さに差がある場合, 電解液の流速によって過酸化水素の補足率が変化することが明らかとなった.

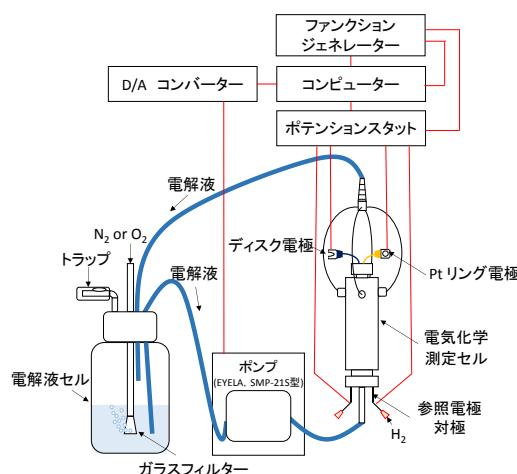


Fig. 1 Scheme of a ring-disk flow cell apparatus.

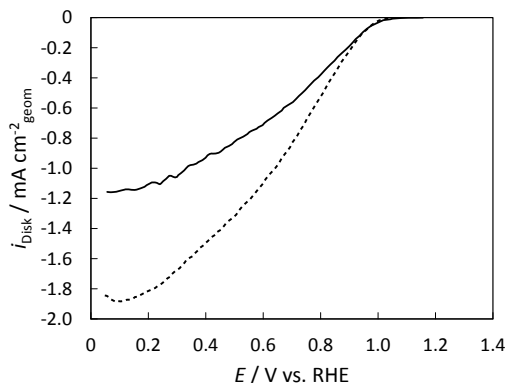


Fig. 2 Polarization curves for oxygen reduction on GC[0.1 μ m Nafion®][20 wt% Pt/C(E-Tek)] during positive going scan in 0.1 M HClO₄ under 1 atm O₂ at 20°C. —, 2 mL min⁻¹; ----, 8 mL min⁻¹.

(1) 電気化学会, 電位化学測定マニュアル基礎編, 丸善株式会社(2003).

TiO₂担体を用いた PEFC 用新規電極触媒の開発

○岩見雅弘¹, 堀口大¹, 野田志云¹, 林灯¹, 佐々木一成¹

(九州大¹工, ²水素エネルギー国際研究センター, ³カーボンニュートラル国際研究所, ⁴次世代燃料電池産学連携センター)

Development of PEFC electrocatalysts using doped-TiO₂ as a Pt catalyst

Masahiro Iwami¹, Dai Horiguchi¹, Zhiyun Noda², Akari Hayashi^{2,3,4}, Kazunari Sasaki^{1,2,3,4}, (Kyushu Univ.,¹ Faculty of Engineering,² International Research Center for Hydrogen Energy,³ WPI-I2CNER, and ⁴ NEXT-FC)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)における電極触媒として、カーボン担体に Pt 粒子を高分散担持させたものが広く用いられている。しかし、カソードの高電位条件下でカーボンは酸化されやすく、それに伴う Pt 粒子の脱離や凝集が電極触媒の劣化を引き起こすことが知られている。また、カソードのみならず、アノードにおいても燃料欠乏や起動停止の際に空気が混入しカーボンの酸化腐食が同様に発生する^[1]。そこで、本研究ではカーボンブラックの代わりにアノード、カソード両条件下で安定な TiO₂ を担体として用いることで触媒の耐久性の向上を図ることを検討した。さらに、TiO₂ に Nb を数%ドーピングして導電性を上げ^[2]、また、導電補助材を用いることで TiO₂ 中の電子伝導パスを短くすることで、高活性かつ高耐久性の PEFC 電極触媒を開発することを目的とする。

2. 実験

導電補助材として VGCF-H(Vaper Grown Carbon Fiber)を用い、その上にゾル-ゲル法により調製した Nb-TiO₂ を担持した。その際、VGCF-H に対する TiO₂ 担持率の異なるものを数種類調製し、それぞれ BET 比表面積測定により担体の表面積を測定した。その後、コロイド法で Nb-TiO₂/VGCF-H に対し 20wt% の Pt 微粒子を TiO₂ 上に選択的に担持した。調製した触媒について想定どおりの構造になっているか確認するために、SEM による微細構造観察を行った。また、ハーフセルでの CV 測定を行い、Pt 有効表面積(ECSA)を評価した。

3. 結果および考察

調製した触媒担体 Nb-TiO₂/VGCF-H について各 TiO₂ 担持率での BET 比表面積の測定結果を Fig.1 に示す。Pt の有効利用率を上げるために、担体は高い表面積をもつ必要があるが、Fig.1 を見ると TiO₂ の担持率を上げることで表面積が大きくなっていることがわかる。一方、TiO₂ の担持率を上げることで VGCF-H 上に TiO₂ が何層にも重なることや、TiO₂ が凝集してしまう可能性も高くなる。その場合、TiO₂ 内の電子伝導パスが長くなり触媒活性の低下につながりやすくなる。

また、Pt/Nb-TiO₂/VGCF-H の SEM 像を Fig.2 に示す。VGCF-H 上の TiO₂ 粒子に Pt 粒子が選択的に担持されていることが確認できる。この際、Pt 粒子が VGCF-H 上に直接担持されると、VGCF-H の酸化腐食に伴う Pt 粒子の脱離、凝集が引き起こされる。今回調製した触媒においては VGCF-H 上に直接担持された Pt 粒子はほとんど見られなかったため、触媒の耐久性が高いことが見込める。

なお、ハーフセルによる触媒の電気化学測定結果については当日報告する。

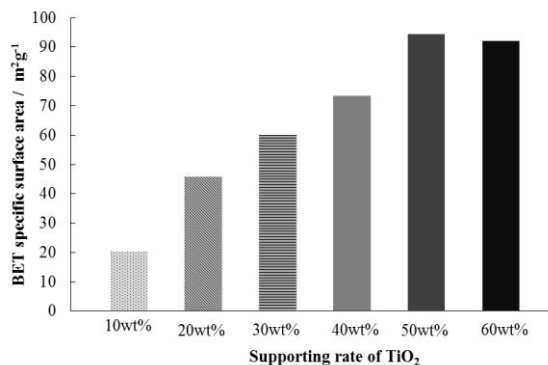


Fig.1 BET specific surface area of Nb-TiO₂/VGCF-H

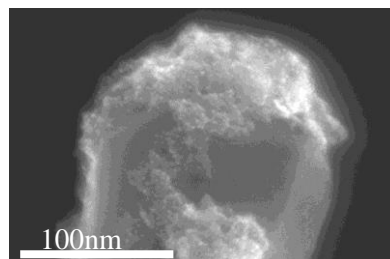


Fig.2 SEM images of Pt/Nb-TiO₂/VGCF-H

参考文献

- [1] A.Taniguchi et al., Journal of Power Sources, 130 (2004) 42-49.
- [2] J.Nowotny et al., International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 2630-2643.

PdAu 合金コア/Pt シェルナノ粒子触媒の酸素還元活性に及ぼすコアサイズの影響

○桑原大樹, 知久昌信, 樋口栄次, 井上博史 (阪府大)

Effect of Core Size on Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction
of PdAu Core/Pt Shell Nanoparticle Catalysts

Taiki Kuwahara, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

1. 目的

Pd コア/Pt シェル担持カーボンブラック (Pt/Pd/CB) 触媒は、Pd と Pt との電子的相互作用により、酸素還元反応 (ORR) に対して高い触媒活性を示すことから、固体高分子形燃料電池用カソード触媒として注目されている¹⁻³。演者らは、これまでに PdAu 合金コアナノ粒子に Pt 単原子層を修飾した Pt/PdAu/CB 触媒の ORR 活性が合金コアの組成に依存し、Pt 当たりの質量活性 (MA_{Pt}) は Pt/Pd₉₀Au₁₀/CB が最も高くなることを見出している⁴。また、Pt/PdAu/CB 触媒の ORR 活性は、合金コアの組成だけでなく粒子サイズにも依存すると考えられる。本研究では、Pt/PdAu/CB 触媒の ORR 活性のコア粒子サイズ依存性を調べるため、粒径の異なる PdAu 合金コアを作製し、これに Pt 単原子層を修飾して ORR 活性を評価した。

2. 実験

PdAu 合金コアナノ粒子 (Pd_{100-x}Au_x, x = 5, 10, 20) は、Pd(CH₃COO)₂ と KAuCl₄ を含むアセトニトリル溶液に還元剤として CO を吹き込むことにより作製した。このとき、粒径の制御は、前駆体濃度を 0.25~2.0 mM まで変化させることにより行った。Pd_{100-x}Au_x/CB は上記の溶液に Ketjen Black を PdAu の担持率が 30 wt.% となるように混合し、超音波処理して得た。合金コア表面上への Pt 単原子層修飾は、アンダーポテンシャルデポジション法により PdAu 上に Cu を単原子層析出させ、さらに Cu と Pt との置換析出により行った。PdAu 合金ナノ粒子の平均粒径、粒径分布、合金組成は、TEM、TEM-EDX、XRD により解析した。ORR 活性は、O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液 (25 °C) 中、回転ディスク電極法により評価した。

3. 結果および考察

XRD および TEM より、前駆体濃度を 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 mM と変化させたとき、Pd_{100-x}Au_x 合金の粒径は、それぞれ 3.0, 3.5, 4.2, 4.8 nm と見積もられ、前駆体濃度の増加に伴い粒径は増大することが分かった。このことから、前駆体濃度を制御することで合金ナノ粒子の粒径を制御できることがわかった。

Pt/Pd₉₀Au₁₀/CB 電極の 0.9 V での MA_{Pt} に及ぼすコアサイズ依存性を Fig. 1 に示す。 MA_{Pt} はコアの粒径の変化に伴い大きく増減しており、ORR 活性はコアの粒径に依存することがわかった。 MA_{Pt} はコアの粒径が 4.2 nm のときに最大となり、市販の Pt/CB 触媒の約 8 倍になった。Pt/Pd/CB 触媒において、Pt 最表面の圧縮応力はコアの粒径に依存することが報告されている³。したがって、ORR 活性の増減は、粒子サイズに依存した圧縮応力によるものと考えられる。一方、コアの合金組成の異なる Pt/Pd₉₅Au₅/CB 電極では、コアの粒径増大にともない、 MA_{Pt} が増大した。これは、最大活性を示すコアの粒径が合金組成によって異なることを示唆している。発表当日は、Pt/Pd₈₀Au₂₀/CB 電極の結果も併せて報告する。

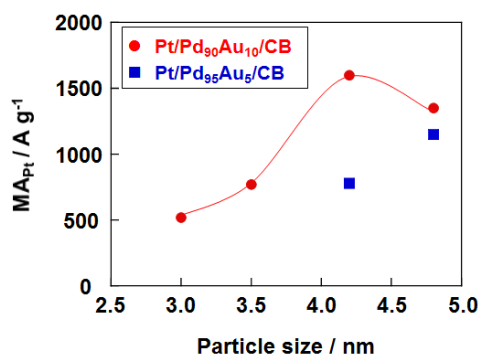


Fig. 1 Size dependence of PdAu core on ORR activity at 0.9 V for Pt/Pd₉₀Au₁₀/CB.

参考文献

- (1) J. Zhang et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10955 (2004).
- (2) R. Sakai et al., *ECS Trans.*, **41**, 2211 (2011).
- (3) X. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5938 (2013).
- (4) 桑原大樹ら, 電気化学会第 81 回大会, 講演要旨集 p. 301, (2014).

謝辞

本研究は NEDO 「低白金化技術」の支援のもと行われた。関係者各位に深く感謝する。

構造規整金コアシェルナノ微粒子上の酸素還元反応

○瀬川知弘, 中村将志, 星 永宏(千葉大院工)

Oxygen Reduction Reaction on Shape-Controlled Au Core Shell Nanoparticles
Tomohiro Segawa, Masashi Nakamura and Nagahiro Hoshi(Chiba Univ.)

1. 目的 燃料電池における Pt 使用量削減には Pt 以外の金属をコアとし表面層を Pt 層で覆うコアシェル電極触媒が有効である。過去の Pt 高指数面の研究から ORR 活性サイトは(111)テラスエッジであることが分かっている[1]。このことから、ある特定の表面構造が露出している構造規整コアシェルナノ微粒子は高い ORR 活性を持つことが期待される。本研究では資源量が豊富で化学的に安定な金をコアに選択した。立方八面体、立方体の構造規整金コアシェルナノ微粒子を合成し、ORR 触媒活性評価と耐久性評価を行った。八面体と四面体の混成コアシェルナノ微粒子の ORR 活性も調べ、Pt 使用量を削減可能なコアシェル触媒の形状を検討する。

2. 実験 キャッピング剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウム、還元剤として NaBH₄, L-アスコルビン酸を用いることにより Au ナノ微粒子を合成した[2]。前駆体溶液と成長溶液の作製温度を変化させることにより Au ナノ微粒子の構造を制御した。Pt の被覆には Cu-UPD 法を用いた。ORR 活性評価には、0.90 V(vs RHE)における電流密度を使用した。耐久性試験は初期電位 0.60 V にて 30 秒間保持後、1.0 V(3 sec) → 0.60 V(3sec)を 1 cycle として 10000 サイクルまで行った。

3. 結果および考察 合成した Au コアの形状・平均粒径・収率を以下に示す：立方体(44.5 nm, 59.8 %), 立方八面体(45.9 nm, 62.3 %), 八面体と四面体の混成 (八面体 42.3 nm 四面体 53.7 nm, 八面体 44.7%四面体 20.1%)。Pt 修飾後のボルタモグラムには水素吸脱着波が観測され Au 微粒子表面に Pt が修飾されたことを確認した。

各形状のコアシェル電極上の面積比活性と質量活性の比較をFig.1に示す。ナノ微粒子の活性にはナノサイズ効果も寄与するが、理論計算によると42.3 nm と53.7 nm のPt 微粒子の面積比活性の差は2%未満であり、この大きさでのナノサイズ効果の寄与は無視できる [3]。立方体型コアシェル微粒子触媒の比活性、質量活性は標準触媒であるTEC10E50E の1.4 倍、4.7 倍となった。立方八面体においてはそれぞれ2.7 倍、8.7 倍、八面体と四面体の混成コアシェルにおいてはそれぞれ3.4 倍、11 倍である。この結果は最大でPt 使用量を1/11 まで削減可能であることを示唆する。Ptを被覆したAu高指数面電極上では3 原子列以上の(111)テラスを持つ面のORR活性が高い [4]。表面に3 原子列以上の(111)構造を持つ立方八面体、八面体、四面体のORR活性が高いことはPt被覆Au高指数面電極の結果と整合性がある。

耐久性試験中の質量活性の変化をFig.2 に示す。すべての形状のコアシェル触媒で1000 cycle までで急激に活性が低下し、その後緩やかに活性が低下していった。10000 cycle後の質量活性は八面体四面体混成が最も高い結果となった。以上の結果は、表面に3 原子列以上の(111)構造を有するAu コア微粒子の収率を上げることにより、Auコアシェル微粒子触媒のORR 触媒活性が飛躍的に向上する可能性を示唆する。

謝辞 本研究はNEDO固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術を受託して実施されました。この場を借りて御礼申し上げます。

[1] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta.*, **112**, 899 (2013).

[2] C. M. Sanchez-Sanchez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. M. Feliu, E. Herrero, *Electrochimica. Acta.*, **55**, 8252 (2010).

[3] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17428 (2011).

[4] 電気化学会第82回大会2B01, 平圭介, 2015年, 3月

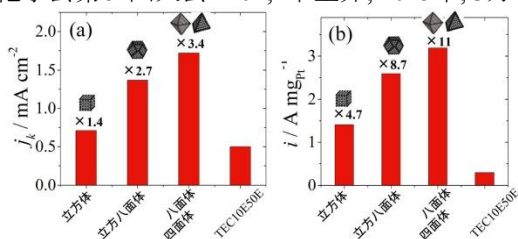


Fig.1 各形状の比活性(a)・質量活性比較(b)

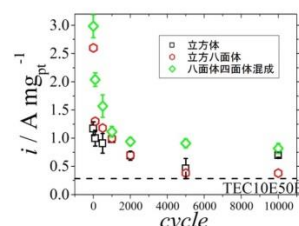


Fig.2 耐久性試験中の質量活性比較

Ni 担持 SDC の SOFC アノード特性に及ぼす電極構造の影響

○武正知久, 板垣吉晃, 山口修平, 八尋秀典 (愛媛大院理工)

The effect of electrode structures on SOFC anodic properties of Ni-supported SDC
Tomohisa Takemasa, Yoshiteru Itagaki, Syuhei Yamaguchi, and Hidenori Yahiro (Ehime Univ.)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は作動温度が高く, アノードでの燃料の内部改質が可能であることから高い関心をもたれている. 蛍石型酸化物の一つである $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) は高い酸化物イオン伝導率に加え, 還元雰囲気における電子伝導性をもつことから, SOFC アノードへの適用例が多く報告されている^{1), 2)}. Ni-SDC アノードでは SDC が電子伝導相となるため, 従来のような Ni-YSZ アノードに比べて Ni 量が低減でき, Ni の高分散化による反応場の増加を図ることが可能となる. 最近, 我々は含浸・蒸発乾固により調製した Ni 分散担持 SDC (Ni 担持量 20 wt.%) を用いたアノードをもつセルに関して, H_2 作動時における最大出力密度が Ni 表面積に依存していることを報告した³⁾. 本研究では, 報告と同様の方法で作製したアノードをもつセルに関して, 交流インピーダンス法による抵抗測定を行い, 電極構造と抵抗の関連性に関して検討を行った.

2. 実験

担体である SDC はアンモニア水を沈殿剤とした逆均一沈殿法により調製した. Ni/SDC は Ni (II) 硝酸塩水溶液に SDC を含浸して 150°C で蒸発乾固させた後, 空气中 700°C で 10 h の焼成を行うことで調製した. アノード膜は, 得られた試料を電気泳動堆積法により $(\text{ScO}_{1.5})_{0.20}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.79}$ 電解質基板上へ堆積後, 空气中 900°C で 5 h の焼付処理を行うことで作製した. SOFC 単セルの測定には Pt カソードを用い, アノード側には H_2 を $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で供給し, カソード側は大気開放とした. 交流インピーダンス測定はアノードを作動極とした三端子法による測定を行った. 得られたインピーダンススペクトルは, 図 1 中に示した等価回路を用い, ZView (Scribner Associates Inc.) による等価回路フィッティングを行うことで解析した.

3. 結果および考察

作製した単セルに関して, 交流インピーダンスの温度依存性および水素分圧依存性測定を行った. フィッティング解析により得られた各抵抗値を導電率に換算し, 作動温度に対するアレニウスプロットおよび水素分圧に対する両対数プロットを行い, 導電率の活性化エネルギーおよび水素分圧依存性を評価した結果, R_o (オーム抵抗) および R_{HF} (高周波抵抗), R_{LF} (低周波抵抗) はそれぞれ主に電解質抵抗, 水素の酸化反応過程, 水素の解離吸着反応過程に対応していることが示唆された. EPD 法で膜厚の異なる種々のアノード膜を作製した結果, 膜厚の変化によって抵抗は図 1 のように変化した. 膜厚による抵抗変化には, 膜厚の増加による厚み方向の反応場の増加が影響していると考えられる. 一方で, アノード膜へグラファイト造孔剤を添加し, アノード膜の気孔率増加による電極内表面積の増加を図った結果, 抵抗は図 2 のように変化した. EPD 法で作製したアノード膜への過剰な空隙の導入は反応場の減少を招くことが示唆された.

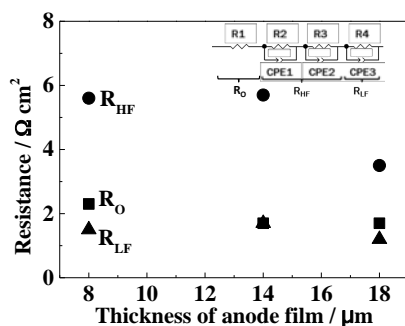


図 1. 膜厚による抵抗の変化

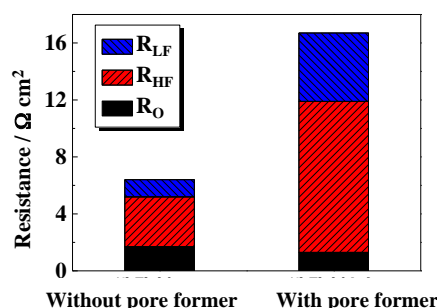


図 2. 造孔剤の添加による抵抗の変化

- 1) S. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, **177**, 359 (2006).
- 2) Z. Wang, Y. Li, J. W. Schwank, *Journal of Power Sources*, **248**, 239 (2014).
- 3) K. Sugihara, M. Asamoto, Y. Itagaki, T. Takemasa, S. Yamaguchi, Y. Sadaoka, H. Yahiro, *Solid State Ionics*, **262**, 433 (2014).

炭化水素系電解質膜を用いた固体高分子形燃料電池の加速劣化評価と劣化要因解析

○清水 瞭¹, 崎山庸子², 高野 純³, 伊丹俊輔³, 日下部正人⁴, 宮武健治^{5,6}, 内田 誠⁶, 渡辺政廣⁶
 (山梨大院医工総¹, 東レリサーチセンター², 本田技術研究所³, カネカ⁴,
 山梨大学クリーンエネルギー研究センター⁵, 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター⁶)

Durability evaluation and deterioration analysis for a hydrocarbon membrane in accelerated stress tests of PEFCs

Ryo Shimizu,¹ Yoko Sakiyama,² Jun Takano,³ Shunsuke Itami,³ Masato Kusakabe,⁴ Kenji Miyatake,^{5,6} Makoto Uchida,⁶ Masahiro Watanabe⁶ (Univ. of Yamanashi,¹ Toray Research Center, Inc.,² Honda R&D Co., Ltd.,³ Kaneka Corporation,⁴ Clean Energy Research Center,⁵ Fuel Cell Nanomaterials Center,⁶ Univ. of Yamanashi)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFCs)の電解質膜として、Nafion に代表されるパーフルオロスルホン酸(PFSA)膜が広く使用されている。PFSA 膜は高いプロトン伝導性と化学的安定性を有しているが、一方で高いガス透過性と高コストが課題となっている。我々が新規に開発した炭化水素系(HC)膜では親水部と疎水部の相分離構造が発達しているため高いプロトン伝導性を示し、またガス透過性が抑制されることより PFSA 膜における問題点が解消できる可能性を示してきた¹。今回は自動車搭載用を想定し、HC 膜の耐久性について実際の自動車運転時を模擬した条件で PFSA 膜と比較評価し、劣化要因を検討した。

2. 実験

評価セルには JARI 標準セルを用い、電解質膜には本研究で開発した HC 膜 SPK-bl-1² と市販の PFSA 膜 Nafion NRE211 を用いた。両膜の膜厚は 25 μm であり、触媒層面積は 29.2 cm^2 である。加速評価を意図した背圧 160 kPaG の 76% RH(アノード:H₂) 86% RH(カソード:Air) 雰囲気下で、90 $^{\circ}\text{C}$ にて、加圧 OCV 耐久試験を行った。また、空気を両極に満たしたのちに水素をアノードに導入する自動車運転時の起動状態を模擬したガス置換を 1000 サイクル行い、その後に続けて前述の加圧 OCV 耐久試験を行う過酷な状態で評価した。ガス置換起動サイクル試験の条件は 45 $^{\circ}\text{C}$, 100% RH において行った。試験後にセルから MEA を取り出し、STEM を用いて断面の状態を観察した。また電解質膜の GPC 測定、NMR スペクトルからポスト解析、さらに各試験中のセルの排出水を回収し IC を用いてその成分測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1.は、各耐久試験中の SPK-bl-1, NRE211 各膜のセル電圧の経時変化を示している。この結果より、SPK-bl-1 を用いたセルが NRE211 に比べて非常に高い耐久性を示すことが確認できた。この要因は、SPK-bl-1 のガス透過性が低いため、膜劣化を促進するラジカルの生成要因である過酸化水素の生成量が少ないことによるものと考えられる。また、ガス置換起動サイクル試験を加えた耐久試験を行うと、顕著な OCV 低下が短時間で起こることが確認された。これより、ガス置換起動サイクル試験が膜の加圧 OCV 耐久試験中の劣化を加速させたことがわかった。この劣化加速要因を解明するために試験後の解析を行った。断面観察からアノード界面にのみ Pt の偏析が観察された(Fig. 2.)。GPC 測定、IC 測定では分子量低下とスルホン酸基の脱離の加速を、NMR スペクトルからは膜の親水部の分解を確認した。また元素マッピングから試験後に膜のアノード側で S 元素の濃度が低下していることを確認した。以上のことから SPK-bl-1 膜ではアノード側の Pt の偏析が劣化加速因子となり膜の親水部の劣化が加速したのではないかと考えている。本発表ではこの Pt の偏析の形成要因と劣化への影響の議論も行う。本研究は NEDO「HiPer-FC プロジェクト」の支援の下で行われた関係者各位に感謝する。

(1) T. Okanishi et al., *Electrochim. Acta*, **56**, 8989 (2011).

(2) T. Miyahara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2881(2012).

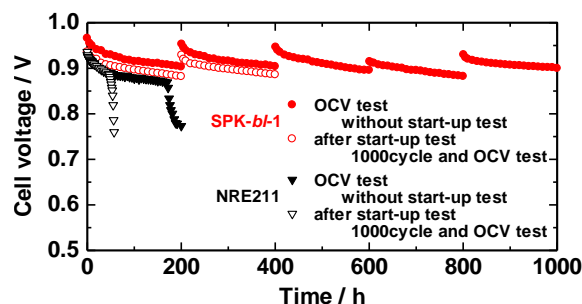


Fig. 1. Open circuit voltage as a function of time for SPK-bl-1 and NRE211 membranes after start-up 1000 cycle.

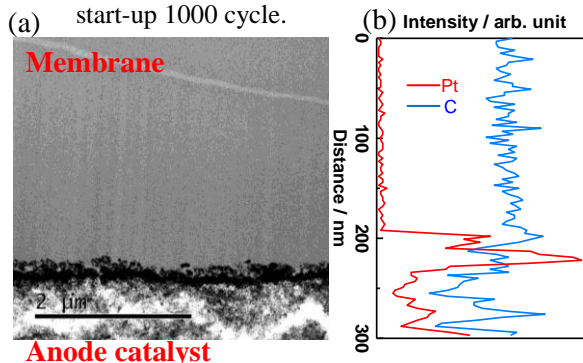


Fig. 2. STEM-EDX analysis for SPK-bl-1 membrane after start-up 1000 cycles (a) TE image (b) Line analysis

窒素ドーピンググラファイトの CO₂ 吸着特性と ORR 活性サイトの考察

○木内久雄¹, 渋谷陸², 近藤剛弘², Donghui Guo², 中村潤児², 丹羽秀治^{3,4}, 宮脇淳^{3,4}, 原田慈久^{3,4}, 川合真紀¹, 尾嶋正治⁴ (東大院工¹, 筑波大院数物², 東大物性研³, 東大放射光機構⁴)

Study on the CO₂ adsorption characteristics and ORR active sites of nitrogen-doped graphite

Hisao Kiuchi,¹ Riku Shibuya,² Takahiro Kondo,² Junji Nakamura,² Hideharu Niwa,^{3,4} Jun Miyawaki,^{3,4} Yoshihisa Harada,^{3,4} Maki Kawai,¹ and Masaharu Oshima⁴ (Tokyo Univ.,¹ Tsukuba Univ.,² ISSP³, SRRO⁴)

1. 目的

近年、固体高分子形燃料電池の非白金系正極触媒として、軽元素や遷移金属をドーピングした炭素材料が注目されている[1, 2]。酸素還元反応(ORR)の活性サイトとして、Metal-N_x 構造、軽元素のドーピングされた *sp*² 炭素構造などが提案[1-4]されているが、ORR 活性に寄与する窒素種の解釈は分かれている。本研究では、ORR 活性が異なる窒素ドーピンググラファイト (N-HOPG) を作成し、CO₂ 吸着により軽元素 ORR 活性点の配向に関する情報を取得し、同定した窒素種と ORR 活性の相関を明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 実験

グラファイト(HOPG)に対し 2×10^{-6} Pa の超高真空チェンバー内で 1000 K、30 分の加熱処理を行った。清浄なグラファイト(HOPG)に対して、加速電圧 200 V で N₂⁺ を 4×10^{13} ions cm⁻² (グラファイト表面の炭素原子数あたり 1% の N₂⁺ 数に相当) で照射し、さらに 1000 K、1 時間の加熱処理を行い N-HOPG を作成した。

また ORR 活性点の配向を特定するために、室温で Lewis 塩基点 (ORR 活性点と仮定) の安定なプローブとなる CO₂ 分子を用いた。吸着した CO₂ を観測するために、まず N-HOPG を大気から導入し、準備槽で 900 K、30 分間加熱を行い表面吸着物の脱離を行った。次に、N-HOPG へ 5.3×10^{-4} Pa で 40 分間 (~10000 L) 吸着させた (CO₂/N-HOPG)。各試料の窒素種の化学状態を調べるために X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。また、窒素種と吸着 CO₂ 分子の配向に関する情報を得るため、入射角依存性 (試料垂直方向から 0°, 45°, 70°) 軟 X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った。XPS、XAS 測定は SPring-8 BL27SU において行った。

3. 結果および考察

CO₂ 吸着前の N-HOPG 試料では、XPS 測定の結果から窒素量が 0.28 at.% であった。Fig. 1. (a) に CO₂ 吸着前の N-HOPG の N 1s XAS スペクトルを示す。 π^* 領域の 3 つの鋭いピークはそれぞれ A: ピリジン型窒素、B: シアノ型窒素、C: グラファイト置換型窒素に帰属される[3]。ピーク A と C が強い偏角依存性を示すことから、ピリジン型窒素とグラファイト置換型窒素はグラファイト面内の炭素原子を置換していることが示唆された。

Fig. 1. (b) に CO₂ 吸着後の N-HOPG の O 1s XAS スペクトルを示す。 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移と $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に対応するピークはそれぞれ斜入射 (70°)、直入射 (0°) の時に強度が大きくなることから、吸着した CO₂ 分子は分子軸が N-HOPG 表面に平行であると考えられる。これは N-HOPG 上に Lewis 塩基点が存在しており、Lewis 塩基点はグラファイト面内にあることを示唆するものである。当日は ORR 活性と各窒素種の比較も行い、軽元素 ORR 活性サイトについても議論する予定である。

[1] E. Proietti *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 416 (2011).

[2] K.P. Gong *et al.*, *Science* **323**, 760 (2009).

[3] H.Niwa *et al.*, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009).

[4] H. Kiuchi *et al.*, *Electrochim. Acta* **82**, 291 (2012).

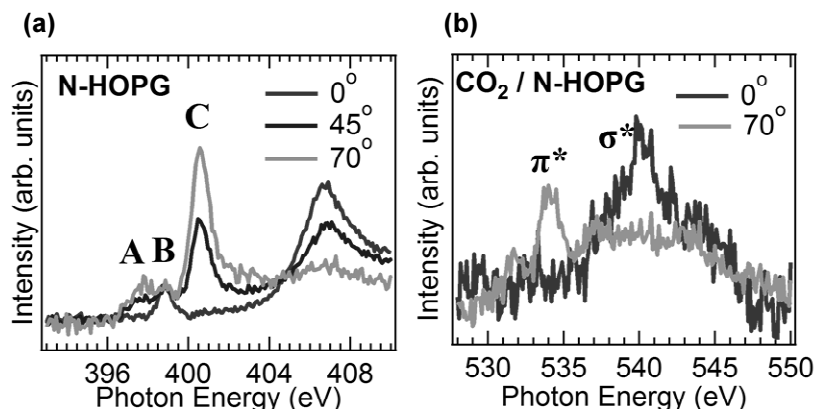


Fig. 1. (a) N 1s XAS spectra of N-HOPG. (b) O 1s XAS spectra of N-HOPG after CO₂ adsorption.

Y(CrO₄)_{1-x}(PO₄)_xにおけるプロトン挿入脱離反応とその PCFC カソードへの応用

○黒田孝亮¹, 青木芳尚^{1,2}, 辻悦司¹, 幅崎浩樹¹ (北海道大学¹, JST さきがけ²)

Proton Insertion-desertion Behavior of Y(CrO₄)_{1-x}(PO₄)_x

Kosuke Kuroda¹, Yoshitaka Aoki¹, Etsushi Tsuji¹, and Hiroki Habazaki¹ (Hokkaido Univ.,¹ Presto JST.²)

1. 目的

BaCeO₃ や BaZrO₃ 等のプロトン伝導性セラミクスは、400-600℃の中温領域において、10⁻² S cm⁻¹ 以上の高い伝導度を有する。従ってこれらを電解質に用いたプロトン伝導性セラミクス燃料電池(PCFC)は中温作動型燃料電池として注目されている。一般的に PCFC では La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF)等の酸化物イオン-電子混合伝導体がカソードに用いられるが、非常に大きな界面分極抵抗が生じることが知られている。これを低減するために、プロトン-電子混合伝導体をカソードに添加することが考えられるが、そのような材料は未だ得られていない。本研究ではジルコン型 Y(CrO₄)_{1-x}(PO₄)_x がプロトン電子混合輸送を伴うバルク酸化還元反応を起こすことを見出した。更にこの反応が PCFC のカソード条件下でも進行することを確認した。

2. 実験

リン酸二水素アンモニウム、硝酸イットリウム、硝酸クロムを用いて共沈法により Y-P-Cr-O 前駆体を作製し、大気中 800℃で 3 h 焼成して Y(CrO₄)_x(PO₄)_{1-x}(x = 0.3, 0.5, 0.7)粉末を調製した。得られた固溶体を電気炉中で水素ガスおよび空気と 400℃で反応させた。試料の評価には X 線結晶構造解析(XRD)、*in-situ* FT-IR 分光法、X 線光電子分光法(XPS)、熱重量分析(TGA)を用いた。x = 0.5 の試料(YCP5)に関して、有機溶媒中に 10 wt% で分散させたペーストを作製し、それを BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(BZCY)焼結体上にスクリーンプリントし、続いてその上に LSCF カソードをスクリーンプリントした。更に BZCY 焼結体の対面に Pt アノードを塗布し、最後に 800℃で焼成して Pt|BZCY|YCP5/LSCF セルを作製した。また比較のため YCP5 中間層のないセルも作製した。

3. 結果および考察

XRD の結果から x = 0.3, 0.5, 0.7 のどの組成においてもジルコン型 Y(CrO₄)_x(PO₄)_{1-x} が単一相として生成された。また YCP5 に関して *in-situ* FT-IR、XPS、SQUID、TGA の結果から、水素によりバルク還元され、Cr(III)水酸化物相に転移することを見出した。また水酸化物相は空气中で容易に酸化され、元のジルコン型 Cr(V) 酸化物相に戻る事が分かった。この YCP5 を中間層に有するセルは、図 1 に示すように 700℃において開回路電圧が 1.05 V と理論開回路電圧 1.1 V に近い値を示し、ピーク出力密度が 17 mW cm⁻² となり発電に成功した。これより Y(CrO₄)_x(PO₄)_{1-x} が PCFC 作動環境においてプロトン電子混合輸送を行うことが示唆された。

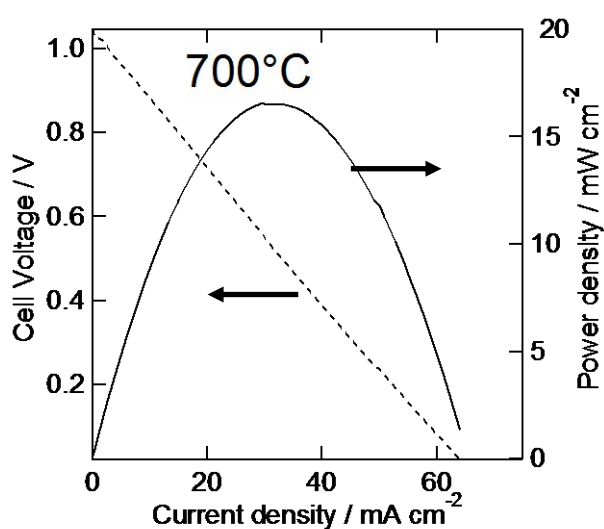


図 1, YCP5 を中間層に有する Pt|BZCY|YCP5/LSCF セルの I-V&I-P 曲線

Pt-Ru/C 系アノード触媒への RuO₂ ナノシート添加効果の温度による影響

○大西智弘, 滝本大裕, 綾戸勇輔, 望月 大, 杉本 渉 (信州大)

Temperature dependence of catalysis on RuO₂ nanosheet-Pt_xRu_y/C composite electrocatalysts.
Tomohiro Ohnishi, Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. 目的

本研究は、定置用燃料電池の更なる低コスト化に繋がる可能性をもつアノード触媒である酸化ルテニウムナノシート (RuO₂ ナノシートまたは RuO₂ns) 被覆触媒のナノシート添加効果について評価することを目的とする。PEFC に用いられる Pt-Ru/C 系アノード触媒では、CO 吸着による活性サイトの減少や、Ru 成分が溶出することによって、性能が低下することが知られている。触媒被毒となる CO の吸着を抑制することや、金属イオンの溶出を妨げることが出来れば性能向上に繋がる可能性がある。この課題の解決手段として、ナノシートを触媒に被覆することが挙げられる。これまで室温において、Pt-Ru/C 系アノード触媒への TiO₂ ナノシート添加により、耐 CO 被毒性及び耐久性の改善に繋がることが分かっている¹⁾。本研究では、CO 存在下の触媒活性の経時変化や加速劣化試験後の触媒活性を種々の温度で評価し、RuO₂ ナノシート添加による触媒活性及びその劣化の差異について論ずる。

2. 実験

既報に従い、RuO₂ ナノシートコロイドを合成した²⁾。Pt₂Ru₃/C (TEC61E54、田中貴金属工業 (株) 製) 及び PtRu/C (TEC66E50、田中貴金属工業 (株) 製) を分散させた溶液に、モル比が RuO₂ ナノシート : Pt = 1 : 2 となるようにコロイドを加え、複合触媒 RuO₂ns-Pt₂Ru₃/C 及び RuO₂ns-PtRu/C を合成した。複合触媒の評価には、電解液を 300 ppmCO/H₂ 飽和 0.1 M HClO₄ とし、25-70℃の温度範囲で回転ディスク電極法 (RDE) を用いた。CO 耐性を評価するためにクロノアンペロメトリー (条件: 20 mV vs. RHE 保持、400 rpm) を行った。加速劣化試験 (ADT) (条件: 0.05⇔0.4 V vs. RHE、各定電位保持 3 sec、1000 cycle、400 rpm) を行い、耐久性を評価した。

3. 結果および考察

ADT 前後のクロノアンペロメトリーから、RuO₂ ナノシートを添加したことで水素酸化活性 (HOR) の減少が抑制できた。これは、RuO₂ ナノシートが CO 吸着の抑制や金属イオンの再析出に寄与している可能性がある。Table 1 及び 2 に各温度の HOR を示す。CO 耐性 (Pt₂Ru₃/C の純水素飽和下の HOR に対する初期の HOR (60 分後) の割合とした) は、各触媒とも RuO₂ ナノシート添加により向上した。また、同様に耐久性 (Pt₂Ru₃/C の初期の HOR (60 分後) に対する各触媒の ADT 後の HOR (60 分後) の割合とした) も、RuO₂ ナノシート添加により向上した。しかし、ADT 後のナノシート添加による HOR 増加率は、70℃よりも 25℃の方が高かった (例えば、RuO₂ns-Pt₂Ru₃/C 触媒では 130% (25℃) →112% (70℃) に減少した)。これは、高温の方が、Ru が不安定になり、溶出しやすくなった可能性がある。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／定置用燃料電池システムの低コスト化のための ME A 高性能化 (高濃度 CO 耐性アノード触媒の開発)」の委託を受け実施した。

Table 1 様々な触媒の ADT 前の j_{300} と ADT 後の j_{300} と HOR 活性の改善率 (25℃)

Catalyst	j_{300} before ADT / A (g-PtRu) ⁻¹	j_{300} after ADT / A (g-PtRu) ⁻¹	ns 添加効果 (ADT 後の j_{300}) / %	$j_{300\text{beforeADT}}/j_k$ ($j_k = 145 \text{ A (g-PtRu)}^{-1}$)	耐久性 / %
Pt ₂ Ru ₃ /C	103	80	—	71	78
RuO ₂ ns-Pt ₂ Ru ₃ /C	114	104	130	78	99
PtRu/C	100	78	—	69	76
RuO ₂ ns-PtRu/C	114	96	123	79	93

Table 2 様々な触媒の ADT 前の j_{300} と ADT 後の j_{300} と HOR 活性の改善率 (70℃)

Catalyst	j_{300} before ADT / A (g-PtRu) ⁻¹	j_{300} after ADT / A (g-PtRu) ⁻¹	ns 添加効果 (ADT 後の j_{300}) / %	$j_{300\text{beforeADT}}/j_k$ ($j_k = 180 \text{ A (g-PtRu)}^{-1}$)	耐久性 / %
Pt ₂ Ru ₃ /C	140	120	—	78	86
RuO ₂ ns-Pt ₂ Ru ₃ /C	145	134	112	81	95
PtRu/C	129	101	—	72	72
RuO ₂ ns-PtRu/C	148	118	117	82	84

(1) T. Saida, N. Ogiwara, Y. Takasu, and W. Sugimoto, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13390 (2010).(2) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003)

プロトン導電ガラスと複合化した $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質の改良

○小笠原 気八¹, 大屋 彼野人¹, 城石 英伸¹, 齋藤 守弘² (東京高専¹, 東京農工大²)

Improvement of $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ electrolyte hybridized with proton-conductive glass

Kiya Ogasawara¹, Kayato Ooya¹, Hidenobu Shiroishi¹, and Morihiro Saito²

(Tokyo National College of Technology¹, Tokyo University of Agriculture and Technology²)

1. 目的

中温作動型燃料電池(ITFC)を実用化するためには, 1)高いプロトン導電性, 2)高い耐水性, 3)ガスバリア性, 4)機械的強度を同時に兼ね備えた電解質を開発する必要がある. 我々は, $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質が中温域において比較的高いプロトン導電性($10^{-1.5} \sim 10^{-2.5} \text{ Scm}^{-1}$)を有し, ITFC 用電解質として有望な材料であることを報告してきた¹⁾. しかしながら, 本電解質は耐水性と機械的強度に問題がある. 本研究では, 本電解質とプロトン導電ガラスを複合化し, 無機-無機ハイブリッドガラス電解質を作製することを目的とした. そのために, 1) $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラス粉末と電解質を混合し低温で焼成する方法(以後, 低温焼成法と称す), 2)多孔質化した $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラスの細孔に, $\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質を充填する方法を試みた(以後, 電解質充填法と称す).

2. 実験

$\text{ZrO}_2\text{-1.6P}_2\text{O}_5$ 電解質(以後 EL と称す)は, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比にて混合し, 10%加湿空気下 500°C で熱処理を行うことによって合成した. また, $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3 \text{ M CaO}$ ガラス粉末は, Zn 粉末を 86 wt% リン酸に化学量論比にて溶解させた後, 加えたリン酸の体積に対して 0.3 mol/L の CaO 粉末を添加し, 900°C で熔融させ 300°C の金属板上でプレス, 急冷しガラス化させ, メノウ乳鉢で粉砕することで作製した. 低温焼成法による電解質の作製は, $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラス粉末と EL を混合し 3 MPa で加圧成形を行い, 500°C で焼成を行い作製した(以下, $(\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{M CaO})\text{-EL(LTS)}$ と称す). 電解質充填法による電解質の調製は以下のように行った. まず, $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ 多孔質ガラスペレットは, $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラス粉末に体積比で約 40%相当の NaCl 粉末を混合後, 40 MPa でプレスを行い, 300°C で 30 分間焼成することで作製した. 得られたペレットを超純水 300 mL に 24 時間浸漬することでペレット中の NaCl 粉末の除去を行った. $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3 \text{ M CaO}$ 多孔質ガラスの作製は $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ 多孔質ガラス作製と同様の方法で行った(以下, $(\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3\text{M CaO})\text{-EL(P)}$). 作製した多孔質ガラスの細孔への電解質の充填は, 合成した EL を 86 wt% リン酸に分散し, 多孔質ガラスを分散液中で減圧することによって行った. 作製した複合電解質のキャラクタリゼーションとして, プロトン導電率の測定を乾燥窒素下で交流 2 端子法を用いて行った. また, 超純水中に複合電解質を浸漬し pH の経時変化を測定することで水素イオンの溶出速度を算出し, 耐水性を評価した.

3. 結果および考察

作製した $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3 \text{ M CaO}$ ガラスの初期の水素イオン溶出速度($3.2 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)は, $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラスの水素イオンの溶出速度よりもおよそ 3/10 にまで小さくなり, CaO 粉末の添加により $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5$ ガラスの耐水性が向上することが示唆された. また, $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3 \text{ M CaO}$ ガラス粉末に NaCl 粉末を添加し焼成することで作製したペレットを Milli-Q 水に浸漬したところ, NaCl が溶解し, 細孔を有する多孔質ガラスの作製に成功した. Fig. 1 に作製した無機-無機ハイブリッドガラス電解質のプロトン導電率の温度依存性を示す. 225°C におけるプロトン導電率は低温焼成法では $2.98 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (電解質単体の 1/25), 電解質充填法では $4.05 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (電解質単体の 1/2)と, 電解質単体には及ばないものの良好なプロトン導電性能を示した. 低温焼成法より電解質充填法のほうがプロトン導電率が高かった理由としては, NaCl が溶解する際にガラスマトリックス中に連続したパスが形成し, そのパスに電解質が充填されたため, 効率よくプロトン導電したためであると考えられる. この電解質を用いた ITFC 発電試験については当日報告する.

(1) M. Yonekawa et al., *Key Eng. Mater.*, 485, 145 (2011).

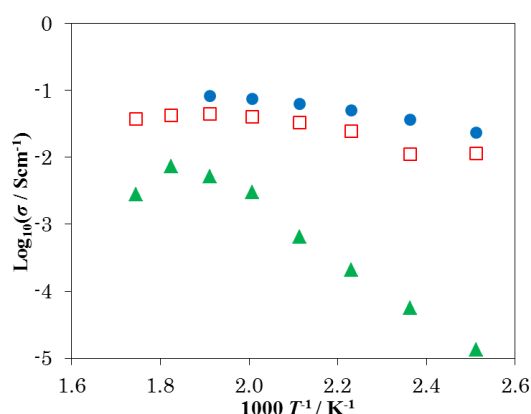


Fig. 1. Temperature dependence of the proton conductivity for EL (●), $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3 \text{ M CaO-EL(P)}$ (□) and $\text{ZnO-2P}_2\text{O}_5+0.3 \text{ M CaO-EL(LTS)}$ (▲).

複写をされる方に

本要旨に掲載された著作物を複写したい方は、(公社)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は、著作権者から複写権等の行使の委託を受けている次の団体から許諾を受けてください。著作権の転載・翻訳のような複写以外の許諾は、直接本会へご連絡ください。

一般社団法人 学術著作権協会
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル
(Tel. 03-3475-5618 FAX 03-3475-5619)

アメリカ合衆国における複写については、下記へ。
Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive
Danvers, MA 01923, USA
Phone: 1-978-750-8400
FAX : 1-978-750-4744
www.copyright.com

Notice About Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization which has licensing of copyright clearance is delegated for by the copyright owner.

All users except those in USA
Japan Academic Association for Copyright Clearance Inc. (JAACC)
6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan
Phone: 81-3-3475-5618
FAX : 81-3-3475-5619
E-mail : info@jaacc.jp
User in USA
Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive
Danvers, MA 01923, USA
Phone: 1-978-750-8400
FAX : 1-978-750-4744

電気化学会第82回大会 講演要旨集

平成27年3月9日 発行

編集 電気化学会大会学術企画委員会
発行 東京都千代田区九段南4-8-30
アルス市ヶ谷202

公益社団法人 電気化学会
〒102-0074 電話 03-3234-4213
郵便振替口座 00170-3-55579