

2013年度第3回関西電気化学研究会

主催：電気化学会関西支部
共催：(独)産業技術総合研究所

日時
2013年12月7日(土) 13:00-18:15

場所
(独)産業技術総合研究所 関西センター 基礎融合棟 2階会議室 (大阪府池田市緑丘1-8-31)
阪急宝塚線「池田」駅から徒歩15分

■ポスタープレビュー (13:00 - 14:40)

■ポスターセッション (14:40 - 17:10)

(ポスタープレビューおよびポスターセッションの順は別添の資料をご覧ください)

■講演 (17:15 - 18:15)

表面増強ラマン分光法による物質の光励起プロセスの検証

北海道大学触媒化学研究センター 高瀬 舞 氏

表面増強ラマン散乱(SERS)により単分子レベルでの分子の振動構造、電子状態の *in situ* 観測が可能となる。直径 1nm 程度の単層カーボンナノチューブの SERS 測定において、電子遷移選択測の変調を示唆する実験結果が得られた。金属ナノ構造近傍の局所光電場強度とナノチューブの電子状態を考慮した理論計算により、極端な光電場強度の空間勾配により通常光照射下では禁制である電子遷移が誘起されていることが明らかとなった。講演では、そのメカニズムの詳細と今後の発展の可能性について議論する。

※講演終了後、簡単なビアパーティを開きます。

ビアパーティ中に優秀なポスター発表者に対する表彰を行います。

■研究会参加費 無料、但しビアパーティ参加費 1,000 円 (当日受理、ポスター発表者は無料)

■参加申込方法

11月29日(金)までに氏名、所属、連絡先(TEL、E-mail等)、懇親会参加の有無を明記の上、下記事務局までお申し込み下さい。

■連絡先・申込先

関西電気化学研究会事務局 佐野 光

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門内

TEL: 072-751-7932、FAX: 072-751-9609

E-mail: hikaru.sano@aist.go.jp

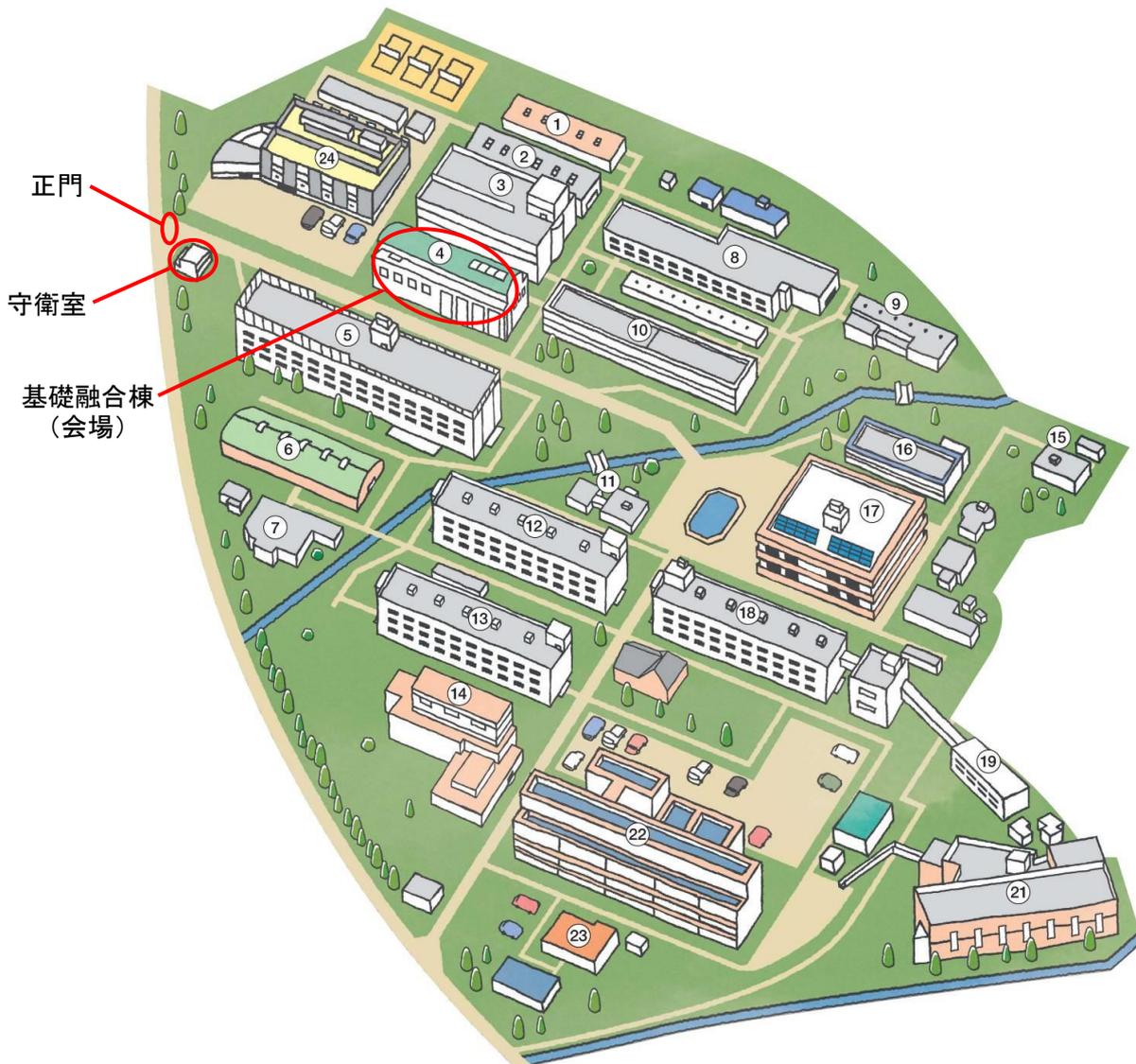
<http://kansai.electrochem.jp/kenkyukai3.html>

■会場

(独)産業技術総合研究所 関西センター
基礎融合棟 2階会議室 (大阪府池田市緑丘 1-8-31)
アクセス: 阪急宝塚線「池田」駅から徒歩 15分



■構内地図 (正門から入り、守衛にて訪問者証をお受け取りください)



(P01) 液膜電位振動の引き込みに与える界面の役割

(京工織大院工芸科学) ○小鶴拓海, 山口祐哉, 吉田裕美, 前田耕治

一枚の可動板の上に乗ったそれぞれ違う位相で振動する複数のメトロノームが、最終的に同じ位相で振動する現象は、引き込みと呼ばれるよく知られている。一方、B-Z 反応のような均一系溶媒で化学反応を伴う振動反応においても、引き込みが生じることは知られている。本研究では、カチオン性界面活性剤を含む水相、有機相、蒸留水で構築された液膜3相系で見られる液膜電位振動を用いて、不均一系で生じる引き込みを調べ、均一系にはない界面の役割に注目した。2つの液膜振動系を連結させたとき、2つの電位振動間で引き込みが見られた。この引き込みは、一方の振動系から生じた電位振動が他方へと伝播することで生じていることが特徴的である。この伝播経路について、界面とバルクの両方の経路を調査し、界面での伝導が決定的な役割を果たすことを明らかにした。

(P02) 球形ポリスチレン粒子が吸着した油水界面の界面張力の準弾性光散乱法による測定

(¹京大エネ理工研, ²ノルウェー科学技術大, ³京大院工) ○藤本健多¹, Gisle Øye², 深見一弘³, 西直哉³, 作花哲夫³

油水界面に強く吸着した球形ポリスチレン(PS)粒子は面内方向に働く外場(電場や重力場)によって粒子の面内分布に偏りが生じ、それに伴い界面張力も変化することが考えられる。しかし、そのような一様な面密度でないPS粒子吸着油水界面の界面張力が一様かどうかは確かめられていない。そこで本研究では、準弾性光散乱法を用いて界面張力を非接触で局所的に測定する。そして球形PS粒子が吸着した水平または鉛直な油水界面の界面張力の測定を試み、粒子の面密度が界面張力へ及ぼす影響を評価した。

(P03) 液液界面薄層電解フローセルの開発

(京工織大院工芸科学) ○内田潤也, 吉田裕美, 中村祥太郎, 前田耕治

液液界面を利用した電解抽出において、水相(W)・有機相(Org)を薄層化すると、イオンの迅速な全量抽出・逆抽出が達成される。本研究ではWとOrgをそれぞれ50 μm, 30 μmにまで薄層化し、銀塩化銀電極と導電性高分子被覆白金電極で挟み込んだ2電極式薄層電解フローセルを開発した。同セルを用いると1分程度で目的イオンをWからOrgへ、OrgからWへと全量抽出・逆抽出できることを確認した。また、同セルは単純な構造をしているため試料溶液の少量化が容易であり、試料溶液量わずか1 μlの抽出・逆抽出が可能であった。次に同セルを用いたイオン全量の抽出、逆抽出を利用して液液界面イオン移動クーロメトリーに基づくイオンの絶対定量を行った。絶対定量は、フローインジェクション法とストリッピング法の2法にしたがって行った。本発表では、絶対定量における物質量の定量範囲や精度についても述べる。

(P04) チャネル形成剤アンホテリシンBによる脂質二分子膜を介した物質透過の時間変化-コレステロールの影響-

(¹京大院農) ○籠橋宏樹¹, 白井理¹, 北隅優希¹, 加納健司¹

アンホテリシンB(AmB)は真菌症に対する治療薬として広く利用される抗生物質であり、生体膜中においてはステロール類と共に凝集し、チャネルを形成することが知られている。本研究では、平面脂質二分子膜およびリポソームを用いてイオンおよびグルコースのAmBによる膜透過挙動を電気化学的に追跡し、コレステロール有無による膜透過特性の違いを明らかにした。

コレステロールを含む場合、AmBによるイオン及びグルコースの膜透過特性は時間経過と共に変化したが、コレステロールを含まない場合は、膜透過特性の変化は観測されなかった。また、AmBはキャリアとしても働き、物質透過に寄与することがわかった。以上のことから、コレステロールを含む場合、AmBはその凝集過程においてキャリアからチャネルへと物質輸送機構が変化するが、コレステロールを含まない場合は、AmBは膜中で凝集せず、キャリアとしてのみ機能すると考えられる。

(P05) 油水界面における球形ポリスチレン粒子に働く静電相互作用の評価

(¹京大エネ理工研, ²ノルウェー科学技術大, ³京大院工) ○杉万直¹, 土屋聖人¹, Gisle Øye², 深見一弘³, 西直哉³, 作花哲夫³

球形ポリスチレン粒子は油水界面に強く吸着し、長い粒子間距離を隔てて自己集合的に二次元配列構造を形成する。これまでに、油水界面における粒子間相互作用として負に帯電した粒子による油相を介した静電相互作用が支配的であることがわかっている。この静電相互作用としてクーロン相互作用と双極子-双極子相互作用が考えられ、粒子間距離を制御するためにはこの静電相互作用の起源を理解する必要がある。そこで本研究では、単独で存在する粒子だけでなく、二粒子、三粒子あるいはそれ以上の粒子が合一した集合体と隣接粒子との距離から集合体の電荷、双極子の大きさを解析し、また粒子間ポテンシャルの測定も行うことで静電相互作用の起源を評価した。

(P06) 膜結合型ヒドロゲナーゼの電極上・溶液内不活性化反応の比較

(¹京大院農, ²JST-CREST) ○濱本壘^{1,2}, 河井翔太^{1,2}, 北隅優希¹, 白井理^{1,2}, 加納健司^{1,2}

膜結合型ヒドロゲナーゼ(MBH)は水素の酸化反応を触媒する酵素である。電極上に吸着したMBHは高電位側で電極電位依存的に不活性化するという特徴があるため、MBHの応用展開に先立って不活性化反応の解明が必要である。本研究ではダブルポテンシャルステップクロノアンペロメトリーによって電極上のMBHの不活性化・再活性化反応を観察した。得られた電流値をNernst解析することで不活性化反応の見かけの酸化還元電位(E°)を評価し、 E° のpH依存性から不活性化機構を考察した。また、式量電位の異なる様々なメディエータを用いた実験から、溶存状態のMBHはメディエータによって規定される溶液電位に応じて不活性化することが明らかになった。本講演ではこれら2種類の不活性化反応の特徴を類似点と相違点に着目しつつ紹介する。

(P07) レーザー誘起ブレイクダウン分光法による電極表面のその場元素分析に適した気泡とレーザープラズマの検討

(京大院工) ○田村文香, 松本歩, 深見一弘, 西直哉, 作花哲夫

レーザー誘起ブレイクダウン分光法を電極表面に応用すると、電気化学的な測定法では得られない多元素組成に関する情報が得られ、原理的に多元素定量分析が可能である。これまで、白金電極上に銅と亜鉛を同時に電解析出させた場合、両元素を同時に検出できることが示されている。しかし、液中ではスペクトルが安定せず、分析精度が十分でない。分析の精度を向上させるためには、測定ごとのスペクトル形状や強度のばらつきを抑制すること、すなわちプラズマを制御する必要がある。プラズマは、同時に生成する気泡中で安定に存在できる。初期のプラズマと気泡の生成過程が、実際にスペクトルを測定する時間帯のプラズマの状態に大きく影響を与えている。本研究では、スペクトルと同時にプラズマや気泡を時間分解で観察し、スペクトル形状に影響を与える気泡とプラズマの状態の検討を行った。

(P08) イオン液体中のフェロセニルチオール SAM のレドックスに伴うアニオン吸着量評価

(京大院工) ○浅井貴宏, 北田敦, 一井崇, 杉村博之, 邑瀬邦明

フェロセニル ($\text{Fc} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) 基を末端にもつフェロセニルチオール自己集積化単分子膜 (SAM) は、そのレドックス能を用いた界面電気化学プローブとしての応用が期待されている。本研究では、水溶液およびイオン液体中での 11-ferrocenyl-1-undecanethiol (FUT) SAM の酸化還元に伴うアニオンの吸着挙動を CV により評価した。また、電気化学的 QCM (EQCM) 測定により、Fc 基の酸化還元に伴う SAM 表面の質量変化の検出を試みた。CV から FUT 分子数を見積もったところ、かさ高い Tf_2N^- をもつイオン液体および 0.1 M LiTf_2N 水溶液の場合、 $2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となり、アニオンサイズの小さい 0.1 M HClO_4 水溶液および EMI-BF_4^- に比べて、20%ほど減少した。これはサイズの大きい Tf_2N^- では、その立体障害により Fc 基への吸着が阻害されるためと考えられる。また、イオン液体中の微量水分による影響はないと結論した。EQCM から見積もられた FUT 分子数は $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であり、CV の結果 ($2.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) と良く一致し、検出された質量変化は Tf_2N^- アニオンの吸脱着に対応すると考えられる。

(P09) 芳香族トリフルオロボラートをアニオンとして用いた新規イオン液体の開発

(阪大院工) ○岩崎和紀, 吉井一記, 津田哲哉, 桑畑 進

イオン液体はカチオンとアニオンで構成された液体の塩である。難揮発性、難燃性、高イオン伝導性などの特徴を有しているため、電気化学をはじめとする様々な分野において応用が期待されている。イオン液体はカチオンとアニオンの組み合わせによって物性を変えることができ、これまでに数多くのイオン液体が開発されている。当研究グループでは、新規アニオン種として芳香族トリフルオロボラート $[\text{Ar-BF}_3]^-$ に注目した。芳香族トリフルオロボラートをアニオンとして用いたイオン液体の研究例は未だなく、その芳香環に様々な置換基を導入することで多岐にわたる機能の発現が期待できる。本研究ではアニオンに芳香族トリフルオロボラートイオン、カチオンにアルカリ金属イオン、イミダゾリウムイオン、アンモニウムイオンなどを用いて新規なイオン液体を合成し、それらの物性を評価した。

(P10) 熔融 NaCl-KCl 系における Pr-Ni 合金の電気化学的形成

(¹京大院工, ²京大環境安全保健機構) ○近藤克哉¹, 安田幸司^{1,2}, 野平俊之¹, 萩原理加¹

我々は、希土類金属(RE)含有廃棄物からの RE の分離・回収法として、熔融塩および合金隔膜を用いた電解プロセスを提案している。本プロセスでは、合金隔膜中を RE が透過する速度を電解条件により制御するため、複数の RE を高い分離能で相互分離できることが期待される。これまでに、廃棄ネオジム磁石からの RE 回収を目的とし、熔融 NaCl-KCl 中(973 K)での Nd-Ni, Dy-Ni 合金の電解形成について報告した。一方、Pr は、Nd と性質が似ているので、ネオジム磁石に Nd に替わってジジムと呼ばれる Nd-Pr 合金が使用されることがある。そこで、本研究では、本プロセスを用いた廃棄ネオジム磁石からの RE 回収の基礎データとして、NaCl-KCl 中での Pr-Ni 合金の電解形成について、電位と合金組成の関係を調査した。

(P11) 疎水性イオン液体中で形成される金属イオン誘起逆ミセル

(京大院工) ○岡崎亨亮, 北田 敦, 邑瀬邦明

四級アンモニウム系の TMHA- Tf_2N は疎水的であるがわずかに水を溶解し、また浴中に Mg^{2+} などの金属イオンが存在するとその周囲に水分子が配位することでより多くの水が溶解することが明らかになっている。本研究では金属塩含有疎水性イオン液体中の水の挙動をより詳細に調べた。具体的には、 $\text{Sr}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を含む PP13- Tf_2N , EMI- Tf_2N , BMI- Tf_2N に水を添加し、FT-IR 透過法及びダイナミック光散乱法による測定から、溶液中の水分子の状態を考察した。その結果、いずれの溶液中でもサブミクロンサイズの逆ミセルを形成していることが明らかになった。疎水性イオン液体-水溶液界面では親水部を逆ミセル側に、疎水部をイオン液体側に各々向けることで親水性、疎水性ドメインを形成していると推測される。そのため、界面の疎水ドメインの曲率が逆ミセル粒径を決定する主要因であると考え、各溶液中での逆ミセル粒径の違いを考察した。

(P12) 疎水性イオン液体 | 水界面を反応場とした金の還元析出反応

(京大院工) ○柿並達也, 西 直哉, 作花哲夫

金ナノ粒子は様々な特長を有することから形成プロセスに関する多くの研究が行われており、そのうちのひとつに油水界面を反応場として金ナノ粒子の析出を試みた先行研究がある。しかし通常の有機溶媒では金ナノ粒子が析出しても粒子同士が凝集してしまうといった問題がある。これを防ぐために通常はクエン酸などの安定化剤を加えて金粒子の周辺に電気二重層を形成させなければならない。ここで有機溶媒の代わりにイオン液体を用いると、安定化剤なしでもイオン液体自身によって電気二重層が形成される為、粒子同士が静電反発を起こして粒子が安定に存在できるようになると期待される。本研究では疎水性イオン液体 | 水界面における金の還元析出反応について電気化学測定により検討した。また界面において金属光沢を持つ析出物が目視で確認できた為、その析出物を SEM や EDS によって解析した。

(P13) 電気化学アクチュエータへの応用を目指したイオン液体コンポジット材料の創成

(¹阪大院工, ²関西大化学生命工) ○岩崎悠紀¹, 津田哲哉¹, 山縣雅紀², 石川正司², 桑畑進¹

イオン液体は、難揮発性に代表される特異的な性質をもつことから、様々な分野への応用が期待されている。当研究室では、イオン液体とバインダー材料を組み合わせることで作製したコンポジット材料を、電気エネルギーを直接力学的エネルギーに変換するデバイスである電気化学アクチュエータに応用することを試みてきた。本研究では、バインダー材料としてナノカーボン材料との親和性が高く、電解質/電極界面抵抗を減少させる効果があるアルギン酸に着目した。これとイオン液体、ナノカーボン材料を組み合わせ、高い柔軟性と導電性の両方を併せ持つイオン液体コンポジット材料を作製した。そして、アルギン酸-イオン液体ゲル電解質を積層させ作製した電気化学アクチュエータの評価を行ったところ、界面抵抗が減少しているため低電圧でも動作することを確認できた。その挙動を詳細に検討したので報告する。

(P14) BF_4^- 及び PF_6^- 系柔粘性イオン結晶におけるカチオン種が熱的挙動および構造へ与える影響

(京大院エネ科) ○田中涼, 小山輝, 針長右京, 松本一彦, 萩原理加

柔粘性イオン結晶は液晶と同じく、液体と固体の間に見られる中間相のひとつである。キャリアイオンの添加によりイオン伝導性を持つため、新たな固体電解質としての応用が期待されるが、その構造の詳細については未知の部分が多かった。本研究ではこれまでにあまり報告がない柔粘性イオン結晶の候補として、対称性の高いカチオンおよびアニオンの組み合わせに着目し、テトラアルキルアンモニウムおよびホスホニウムカチオンと2種類のフルオロアニオン BF_4^- , PF_6^- との組み合わせで得られる塩について、熱的及び構造的な特性、特にカチオンのアルキル鎖の長さが構造に与える影響を調べた。

(P15) エーテル配位型超酸化イオン液体の合成

(京大院工) ○石川大祐, 北田 敦, 邑瀬邦明

酸素分子の1電子還元状態である超酸化イオンは、直線型2原子イオンであり、非球対称かつ塩化物イオンと同等程度のサイズを持つ。よって常温付近でイオン液体となる可能性があるが、これまでイオン液体としての報告はない。そこで我々は、一般的なイオン液体合成法であるメタセシス反応および、超酸化カリウム(黄色固体)とエーテル類を混合し、カリウムイオンへの溶媒和によってカチオンの電荷密度を下げることで常温溶融塩を合成するという2つの方針により超酸化イオン液体の合成を試みた。その結果、メタセシス反応および、グライム系との混合ではイオン液体合成はできないことが分かった。それに対しクラウンエーテル系との混合では、18-crown-6, benzo-18-crown-6, dicyclo-hexyl-18-crown-6 のいずれとの混合においても 40~50°C 付近に融点を持つ、黄色透明の液体が得られた。

(P16) 多孔質シリコンを基板とした金属酸化物薄膜の作製と発光挙動の変化

(神戸大院工) ○峯山裕貴, 牧 秀志, 水畑 穂

シリコンを HF 溶液にて陽極酸化させて作製する多孔質シリコン(PSi)は作製条件によりマイクロ~マクロ孔を有しており、また量子サイズ効果により室温にて可視発光を示すため Si ベースの発光素子として期待されている。本研究においては PSi を基板とし伝導性セラミックとして知られる H_xWO_4 の析出を液相析出法によって試み、発光波長における金属酸化物の影響についても検討した。 H_xWO_4 の析出において反応溶液へ有機溶媒を加えることで微細空間への H_xWO_4 の析出に成功した。これは基板の表面自由エネルギーを下げることで反応溶液が細孔空間内へ拡散しやすくなったためであると考えられる。以上の結果から微細空間への金属酸化物の析出には基板の表面自由エネルギーの制御が有用であることが示唆された。

(P17) アルカリ土類金属およびアルカリ土類金属水素化物とシリカのテルミット反応によるシリコン製造

(¹京都大学, ²JST-CREST, ³早稲田大学) ○板倉大地¹, 水谷陽介¹, 安田幸司^{1,2}, 野平俊之^{1,2}, 萩原理加^{1,2}, 本間敬之^{2,3}

太陽光発電は再生可能な新エネルギーとして注目を集め、導入が急速に進んでいる。このような背景から我々は、高純度 SiO_2 粉末を活性金属やその水素化物で還元し、太陽電池級 Si を製造する手法の研究を行ってきた。特に、 SiO_2 と還元剤の両方に微粉末を用いることで、大きな発熱を伴う還元反応を急速に進行させ、溶融状態で Si と副生成物を得ることを目的としている。このような急激な温度上昇を伴う酸化還元反応は、一般的にテルミット反応と呼ばれている。テルミット反応により Si が融解することで、反応速度の増大だけでなく、塊状 Si と副生成物との効率的な分離や、不純物のスラグ相への移行と凝固時の偏析による Si の精製効果も期待できる。今回はテルミット反応の動画撮影、ならびに試料のその場温度測定を行い、得られた結果をもとに、テルミット反応により効率的に Si を生成させ分離回収する手法を提案する。

(P18) 液相析出法を用いた酸化チタン修飾メソポーラスシリカの作製

(神戸大院工) ○松本 聡, 牧 秀志, 水畑 穂

多孔性ナノ材料は電気化学・光学・触媒等の材料創製においてその界面制御の観点から重要性が増している。我々は過去の報告において MCM-41 等に酸化チタンを修飾したメソポーラスシリカがバルクの酸化チタンと比較して高い光触媒能を有することを見出してきた。本報告では細孔径の異なるメソポーラスシリカを用いた際の細孔分布の変化から、酸化チタンの析出位置について議論する。また細孔内におけるチタンの析出量及び析出物の同定から、メソ細孔内においてバルクとは異なる挙動を示す可能性が示唆されたので、その考察について紹介する。

(P19) 水溶液からの電析 Cu_2O の配向性

(京大院工) ○関 勇佑, 北田 敦, 邑瀬邦明

p 型の Cu_2O は n 型の ZnO と組み合わせて p-n 接合太陽電池を構成する。この際にウルツ鉱型構造である ZnO の {0001} 面との整合性や光の透過性を考慮して (111) 優先方位の Cu_2O が必要となる。しかし、過去の研究において水溶液からの電析 Cu_2O の配向性の pH 依存性を詳細に調べた例はまだない。本研究では、酢酸銅水溶液に錯化剤として乳酸を添加した浴を用いて Cu_2O の定電位電析を行い、電析 Cu_2O の配向性の pH および電析電位依存性を詳細に調べた。その結果、電析 Cu_2O の配向性が pH10.0 と pH10.5 を境に変化すること、卑な電析電位では電流密度の増加により電析 Cu_2O の配向性が変化することを明らかにした。また、既知の熱力学データからは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の生成が予想される高 pH 領域でも沈殿が観察されず、ある種の銅-乳酸錯体の存在が示唆された。

(P20) 金ナノ粒子修飾有機薄膜の電子伝導

(神戸大院工) ○大川博之, 牧 秀志, 水畑 穂

金属ナノ粒子及び量子ドットを修飾した電極は、ナノサイズ化によってバルク材料と異なる性質を利用することで、太陽光電池及びバイオセンサーなどの電気化学デバイスへの展開が期待されている。しかし、修飾薄膜内部及び電極界面の電子伝導機構は未解明な部分が多く、修飾電極の実用化にはこれらの伝導機構を明らかにすることが必要である。そこで本研究ではモデル電極に金ナノ粒子を分散させたポリエチレンオキサイド薄膜または金ナノ粒子を担持させたエチレンジアミン薄膜を修飾したグラッシーカーボン回転型ディスク電極を作製した。修飾電極を電解液中にてサイクリックボルタメトリー、クロノアンペロメトリー測定を行った。金ナノ粒子を分散あるいは担持した薄膜は、有機薄膜のみの場合と比較して電流値が増加したことを確認した。演者は、これらの測定結果から修飾薄膜間の電子伝導について議論する。

(P21) シリコン上に形成した金属ナノロッドの形状制御と無電解めっき膜の密着性

(¹兵庫県立大院工, ²日本オイコス) ○榎本将人¹, 八重真治¹, 福室直樹¹, 阪本 進^{1,2}, 松田 均¹

シリコン上への金属膜形成は LSI, MEMS, パワーデバイス, 太陽電池など幅広く利用されている. 無電解めっきは, 非導電性基板に均一に成膜できる, 量産性に優れるなどの特徴を持っているが, Si 上に密着性の良い薄膜を直接形成する事が難しい. 我々は, これまでに, ①Si を希薄なフッ化水素酸(HF)を含む金属塩水溶液に浸漬する無電解置換析出により金属ナノ粒子を形成, ②単純な HF 水溶液に浸漬する金属援用 HF エッチングによりナノ孔を形成, ③ナノ孔の底に残存する金属ナノ粒子を起点とする無電解自己触媒めっきにより金属ナノロッドと金属薄膜を形成する 3 段階の溶液プロセスを用いて Si 上へ高密着なめっき膜を直接形成できることを報告した. 本研究では, 金属ナノロッドのナノメートルオーダーでの形状制御に成功し, その形状と密着性との関係について検討した.

(P22) ポリアクリロニトリル由来の多孔質炭素材料の電気二重層キャパシタ電極への適用

(阪大院工) ○朝野泰介, 天明 裕, 曹 永佑, 津田哲哉, 宇山 浩, 桑畑 進

電気二重層キャパシタの電極活物質には安価で高表面積な活性炭が使用されている. 一般的に活性炭は導電性が低いため, アセチレンブラック(AB)などの導電補助剤を電極に添加する必要があるが, AB 自体のキャパシタンスは小さいため, 添加により電極体積当たりの容量は低下してしまう. これまでに当研究グループでは, 相分離を利用した分散重合により多孔質なポリアクリロニトリル(PAN)を得ることに成功している. この PAN を炭化したところ多孔質構造を保持した炭素微粒子が得られた. また, この炭素微粒子は窒素原子を含むため, 活性炭より高い導電性を有すると考えられる. そこで, 三電極式セルを用いて 0.2M の硫酸ナトリウム水溶液中でサイクリックボルタメトリーを行った結果, AB の添加なしでも 60F/g の比静電容量が得られた. 以上のことから, 本炭素微粒子が電気二重層キャパシタの活物質として優れた特性を示すことを見出した.

(P23) 三次元網目状アルミニウム多孔体を用いた EDLC 電極の導電性の検証

(¹関西大化学生命工, ²住友電気工業, ³明電舎) ○服部茉紀¹, 真嶋正利², 奥野一樹², 野口卓孝³, 山縣雅紀¹, 石川正司¹

電気二重層キャパシタ(Electric double layer capacitor; EDLC)は電極/電解液界面のイオンの吸脱着により電荷を貯蔵するデバイスである. EDLCs はリチウムイオン二次電池と比べ 1)出力密度が高い, 2)長寿命という特徴がある. そして, 今後のアプリケーション拡大のためには更なる高エネルギー密度化が必須である. 本研究では三次元網目状アルミニウム多孔体(住友電気工業(株)製, 以下アルミニウム多孔体)を EDLCs の集電体として適用し高エネルギー密度化の検討を行った. これより従来系の約 2 倍のエネルギー密度を実現した. アルミニウム多孔体では三次元網目状であるため従来系と異なり良好な集電効率を示す. そこで活物質層の導電性が電極性能に影響を及ぼすか調査を行った. その結果, アルミニウム多孔体を適用すると, 導電補助剤が無くても速度特性が低下せず, 多孔体の優れた集電性能が明らかになった. この効果を実証する様々な電気化学測定を行い, その結果について当日報告する.

(P24) アルギン酸バインダーによる低温作動 EDLC の性能改善

(関西大化学生命工) ○池邊翔太, 山縣雅紀, 石川正司

電気二重層キャパシタ(EDLC)は二次電池とは異なる性質により電気自動車のアシスト電源などの応用が期待されるため, 要求される事柄も多い. 特に低温条件下における作動はイオン移動が大幅に制限されるため性能を十分に引き出すことは容易ではない. 我々は天然高分子であるアルギン酸を EDLC 用バインダーとして適用すると電極層内におけるイオン拡散が改善され, セルの内部抵抗を低減することを見出した. これはアルギン酸が活物質である活性炭との親和性が高く, 電極/電解液界面におけるイオン移動を向上したと考えられる. 本講演はアルギン酸バインダーによる抵抗低減効果に焦点を当てた電気化学測定を行い, 低温条件下における性能向上について発表する.

(P25) イオン液体/電極界面における電気二重層構造と電気二重層キャパシタとの関係

(関西大化学生命工) ○堀川大介, 山縣雅紀, 石川正司

我々は, 以前にカチオンに 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIm⁺), アニオンとして bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI), tetrafluoroborate (BF₄⁻) を有する種々のイオン液体とリチウムイオン共存下における二重層容量の電位依存性を調査し二重層構造を推定した. しかしながら, この二重層構造はモデル(平板)電極であるグラッシーカーボン(GC)上での結果であり, 実際に電気二重層キャパシタ(EDLC)で使用される活性炭電極においても同じような二重層モデルを適用できるとは限らない. そこで, 本研究では, EDLC 活性炭負極が示す放電容量の電位依存性を調査し, 電極/電解液界面構造について議論する.

(P26) リチウムイオンキャパシタの負極プレドープ率のサイクル挙動への影響

(¹関西大学化学生命工, ²JM エナジー) ○西埜智洋¹, 田口真², 山縣雅紀¹, 安東信雄², 石川正司¹

リチウムイオンキャパシタ(LIC)は従来の電気二重層キャパシタの高出力技術とリチウムイオン電池の高エネルギー密度技術を併せ持つ次世代型蓄電デバイスである. LIC において重要な技術は炭素負極に対するリチウムプレドープであるが, プレドープによる充電深度が LIC の充放電にどのような影響をもたらすかは報告されていない. 本研究では, 自己放電を抑制する Pitch-coated Graphite (PCG) を負極として用いた. PCG がステージ構造を有することに注目し, LIC のサイクル挙動に対する負極利用条件(利用ステージ及びサイクル利用容量)の影響を調査することを目的としている. 本発表では, プレドープにより充電深度制御した利用ステージの違いがサイクル挙動に与える影響について報告する.

(P27) アンモニア SOFC 用新規アノード触媒の合成と発電特性の評価

(同志社大学理工学部) ○明本齊, 久貝潤一郎, 土井貴之, 稲葉稔

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高温で作動するため、燃料の内部改質が可能であるという特徴を持ち、火力発電代替用の大型設置用燃料電池として期待されている。SOFCのアノード燃料としてアンモニア(NH₃)は容易に液化し、引火性が低く、さらに燃焼による堆積物がないため炭化水素化合物を代替する燃料として注目されている¹⁾。当研究室ではNH₃分解に高い活性を示すアノード触媒としてNi-Fe系触媒を開発し、Ni:Fe=2:3(at.%)の組成で最も高い活性を示すことを確認している²⁾。またこの触媒上での主反応(2NH_{3,ad}+3O²⁻=3H₂O+N₂+6e⁻)において、アンモニア分子の吸着や残留窒素分子の脱離反応が律速段階であり、Ni-Fe触媒の高活性の要因はNiの窒素脱離能、Feのアンモニア吸着能の最適なバランスによるものと考察した³⁾。そこで実際にこの吸着・脱離の関係が触媒活性に起因しているのか、従来とは異なる金属を用い調査した。

(P28) SOFC 用 Gd_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 酸素極における膜構造と電気化学的特性の相関

(¹ 阪大院工, ² 都立産技高専) ○向井健人¹, 津久井茂樹¹, 藤田雄大¹, 吉田健一², 足立元明¹

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、低コスト化、熱耐久性の向上のため、従来の作動温度である700℃から、500~600℃への低温作動化が求められている。燃料極、電解質、酸素極から構成されるSOFCにおいて、酸素極の大きな過電圧が、高温作動の要因の多くを占めており、過電圧低減のため、高酸素イオン伝導性・高電気伝導性を有し、さらに電解質との反応性が低い酸素極が求められている。本研究では、電解質との反応性が低く、高い電気伝導性を有するGd_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃を酸素極として使用する。酸素極では3つの素過程、①酸素極表面における表面反応(O₂+2e⁻→2O²⁻)、②酸素極中の酸素イオン伝導、③酸素極-電解質間の界面伝導、が存在する。これらの素過程を、交流インピーダンス法を用いて評価し、過電圧の増加に影響を及ぼす律速過程を明らかにする。さらに、GSCOの律速過程を考慮し、薄膜の膜構造を変化させたときの、GSCO酸素極の電気化学的特性に与える影響も評価する。

(P29) 中温型固体高分子形燃料電池に向けた Nafion®/プロトン性イオン液体複合膜の作製

(阪大院工) ○成川晴紀, 津田哲哉, 桑畑進

固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型・軽量化が容易で、高いエネルギー密度を有するため注目を集めている。最も一般的な固体高分子電解質であるNafion®膜は優れた性質を有しているが、水がプロトンキャリアであるため中温度域(100℃~150℃)では性能が悪化するという欠点を有している。PEFCを中温度域で作動させると白金の触媒活性が上昇するなどの様々な利点があるため、Nafion®膜に取って代わる新規なプロトン伝導性固体高分子電解質膜の開発が必要となっている。プロトン性イオン液体(PIL)はプレステッド酸・塩基のペアから構成された室温で液体の塩であり、低い蒸気圧、高い熱的安定性、高いプロトン伝導性を示すことが知られている。本研究ではPILであるジエチルメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホン酸([Demia][TfO])をプロトンキャリアとしてNafion®膜内に含浸させ、中温度域でプロトン伝導性を示す複合電解質膜を作製したので報告する。

(P30) 熔融水酸化物複合体の熱的および電気化学的特性

(京大院工) ○林航平, 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一

塩基性電解質は電極に安価な卑金属を使用可能であることから、燃料電池の低コスト化が期待できる。NaOHとKOHの混合水酸化物は170℃で融解し、高いイオン伝導性を示す。この混合水酸化物は現状のアルカリ水溶液やアニオン交換膜よりも高温域で使用できるため、電解質として使用すれば、燃料電池の発電効率の向上が期待できる。しかし、混合水酸化物は液状で使用するため、電極反応や燃料電池構成材料の研究を展開するうえで、利便性の向上が求められる。熔融水酸化物を固体化する方法としては、固体粉末をマトリックスとした複合化が挙げられるが、報告例は非常に少ない。そこで、本研究ではマトリックス材料に金属酸化物を用いて熔融水酸化物複合体を作製し、その熱的および電気化学的特性を評価した。その結果、酸化物と混合水酸化物の界面相互作用が、混合水酸化物の融点および導電率の温度依存性に強く影響を及ぼすことが明らかになった。

(P31) イオン液体-スパッタリング法により作製した高耐久性酸素還元触媒

(¹ 阪大, ² 名大) ○山路佳佑¹, 吉井一記¹, 津田哲哉¹, 鳥本司², 桑畑進¹

イオン液体は室温で液体の塩であり、難揮発性、難燃性、広い電気化学窓などの物理化学的性質を併せ持つ特異な溶媒系である。当研究グループでは、イオン液体に対してPtスパッタリングを行うことで、Ptナノ粒子が単分散したイオン液体を得ることに成功している。また、最近になって、このPtナノ粒子単分散イオン液体にカーボンナノチューブ(CNT)を混合して加熱攪拌するだけで、イオン液体がPtとCNTのバインダーとなり、Ptナノ粒子担持CNTを簡便に作製できることを見出した。このような背景から、本研究ではイオン液体-スパッタリング法により調製したPtナノ粒子単分散イオン液体を用い、種々の炭素材料にPtナノ粒子を担持させることを試みた。また、それらを燃料電池カソード触媒へ応用することを考え、電位サイクル試験を行うことで、触媒としての耐久性の評価を行ったので発表する。

(P32) 微小電極を用いた固体高分子形燃料電池用イオノマー中の酸素拡散速度および酸素溶解速度の測定

(同志社大院理工) ○猪野克弥, 大門英夫, 土井貴之, 稲葉稔

固体高分子形燃料電池(PEFC)の低コスト化には低白金化と高電流密度運転が有効であるが、高電流密度運転時には酸素輸送律速による濃度分極の抑制が課題となる。そのため、空気極の酸素輸送特性の向上が望まれている。触媒層中の酸素輸送は、直径50nm前後の球状のPt/C触媒を被覆している薄いイオノマー中でおこるため、直接観測することが難しく、触媒層中での酸素輸送の律速過程は明らかにされていない。濃度分極の抑制をするには、この律速過程の解明が不可欠である。そこで、厚さ数μmのNafion®膜を対象に限界電流密度法を用いて、イオノマー中の酸素物質輸送の解明を目的とした。本研究では、微小電極を用いて、Nafion®溶液を乾燥し成膜したリキャスト膜の酸素透過率(DC)を電気化学的に算出し、膜/気相界面上の酸素溶解抵抗の存在を検討し、酸素溶解速度(kCeq)を解析した。

(P33) 環状イミドリン酸におけるイミド-アミド酸互変異性による無水プロトン伝導

(神戸大院工) ○片岡大亮, 牧 秀志, 水畑 穂

不燃性・耐熱性に優れた環状イミドリン酸はイミド-アミド酸互変異性をもち、無水絶乾状態においてもプロトン伝導性を示すことが期待される。しかし、今までに環状イミドリン酸の互変異性の平衡挙動及び無水プロトン伝導の詳細なメカニズムに関する知見はほとんど得られていない。本研究では互変異性の平衡挙動を明らかにするために、溶液状態において溶液内プロトン濃度が互変異性に与える影響を¹⁵N NMRにより調べたところ、リン酸基へのプロトネーションの進行に伴って、イミド-アミド酸互変異性が活性化することが明らかとなった。そこで、分子内にプロトンが完全付加した $H_4P_4O_8(NH)_4$ において解離性プロトンをキャリアとする無水プロトン伝導が生じると考え、交流インピーダンス法により固体状態でのプロトン伝導度測定を行った。その結果、互変異性による無水プロトン伝導が示唆される結果が得られた。

(P34) フルオロハイドロジェネートイオン液体を用いた無加湿燃料電池の発電性能に及ぼす電解質支持体の影響

(京大院エネ科) ○キアットキッティクル ピシット, 野平 俊之, 萩原 理加

従来の固体高分子形燃料電池は、加湿の必要性などの電解質の性質のために氷点下や 80°C以上の条件下における運転が困難である。演者らは無加湿燃料電池のための新規電解質として、フルオロハイドロジェネートイオン液体と高分子とのコンポジット電解質膜を開発し、これを用いたフルオロハイドロジェネート形燃料電池を報告してきた。今回は、これまで電解質支持体として使用していたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製多孔質膜の代わりに、高温での機械的強度の優れたポリイミド(PI)製多孔質膜を使用した。EMPyr(FH)_{1.7}F (EMPyr=*N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium)イオン液体と HEMA (2-hydroxyethylmethacrylate)モノマーを所定のモル比で混合し、上記2種の支持体中で重合させ電解質膜を作製し、単セル発電性能試験を行った。結果として、温度上昇に伴って最大出力密度が単調に増加し、これまで報告してきたフルオロハイドロジェネート形燃料電池よりも大きな最大出力密度を得ることができたので報告する。

(P35) PEFC カソード用 PtCo/C 触媒の構造変化と電気化学特性

(¹同志社大理工, ²石福金属興業) ○¹西川健仁, ¹池畑雄太, ²青木直也, ²井上秀男, ¹大門英夫, ¹稲葉 稔

PEFCに用いられるPt触媒は高価で希少なため、実用化に向け、そのORR活性を高めることによりPt使用量を削減することが不可欠である。Pt系触媒のORR活性はPtと卑金属Mが合金化したPtM(M:Fe, Co, Ni等)触媒およびコアシェル触媒によって高まることが報告されている。我々はPdをコアに用いたPt/Pd/Cコアシェル触媒において、電位サイクル耐久性試験によりPdコアが酸化溶出し、そのORR活性が大きく向上することを見出した。PtM合金触媒においても、耐久性試験により酸化還元電位が低いMが酸化溶出し、そのORR活性が大きく変化する。本研究ではPtCo/C合金触媒に対し、電位サイクル試験、硫酸でのリーチングおよび金属Cuと空気中の酸素を使用した電気化学処理を行った。当日は各処理前後の微細構造と電気化学特性との相関について報告する。

(P36) Ag系コア粒子を用いたPtコアシェル触媒の電気化学特性

(¹同志社大院理工, ²石福金属興業) ○中村拳¹, 青木直也², 井上秀男², 大門英夫¹, 稲葉稔¹

PEFCのカソード触媒には高価なPtが使用されているため、その使用量削減が求められている。Pt使用量削減にはORR活性とPt利用率を高めることが可能なコアシェル触媒が期待されている。これまで我々は、PdをコアとしたPt/Pd/Cコアシェル触媒に着目して検討を進め、電位サイクル耐久性試験(Potential Cycling Durability Test, PCDT)によってPdコアが酸化溶出し、ORR活性が大きく向上することを見出した。しかしPdも高価な貴金属であるため、触媒のコスト低減には安価なコア金属の開発が必要である。本研究では、Pdに近い酸化還元電位を有し、Pdに比べて安価なAgをコア金属に用いる検討を行った。Agは融点が低く凝集しやすいため、高い融点を有するPtを少量添加してAgPt/C合金化触媒を合成した。また、PCDTを模擬した前処理法として、Cuと酸素の酸化還元電位を用いた模擬耐久性試験(Imitated PCDT, I-PCDT)を開発した。本講演では、AgPt/C触媒に対してPCDTおよびI-PCDTを行った後の電気化学特性を報告する。

(P37) 二酸化マンガン電解質を用いた水素-メタン混合ガス中の水素濃度の選択的検出特性

(¹同志社生命医工, ²フォワードサイエンスラボ) ○荒木良太¹, 吉川研一¹, 古屋仲秀樹²

高濃度の水素(1~99.9 vol.%)を室温下で簡易に濃度測定できるセンサとして、ラムズデライト型の結晶構造を有した二酸化マンガン粉末を固めたペレットを電解質に用いた水素センサの研究開発が進められている。本講演では、同センサの水素濃度に対する応答性がメタン混合ガス中でも維持されることや、電解質の湿潤状態の影響など、同センサの基本特性と実用化に向けての課題について講演する。

(P38) Pt/C触媒の担持密度変化に伴う酸素還元反応機構の解析

(¹奈良工業高等専門学校, ²同志社大学) ○小林 貴宣¹, 片倉 勝己¹, 山田 裕久¹, 稲葉 稔²

近年、固体高分子型燃料電池(PEFCs)は、クリーンで高効率なエネルギーデバイスとして注目されているが、その実用化には、触媒活性を飛躍的に向上させる必要がある。一方で、白金ナノ粒子上での酸素還元反応(ORR)機構は諸説あり、いまだ明らかになっていないのが現状である。本講演では、PEFCカソード触媒として一般に使用されているPt/C触媒を用いて、その担持密度と酸素還元活性および酸素還元反応中間生成物である過酸化水素の生成率との関係を回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて解析し、白金ナノ粒子上での酸素還元反応機構について考察した結果を報告する。

(P39) 亜鉛電解採取に用いる非晶質 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 陽極の開発と電解特性

(¹同志社大院理工, ²同志社大理工) ○上田将史¹, 盛満正嗣^{1,2}

亜鉛電解採取では Zn(II) イオンを含んだ硫酸溶液が用いられており、アノード反応は酸素発生である。しかし、電解採取浴には高濃度の Mn(II) イオンも含まれているため、アノードでは酸素発生とともに副反応として Mn 酸化物のアノード電着が生じ、電解電圧の上昇や連続電解を阻害する問題となっている。これらを解決するためには、酸素発生に対して高い触媒性を持ち、同時に Mn 酸化物のアノード電着を抑制できる新しいアノードの開発が必要である。本研究では、このようなアノードを開発するため、熱分解法によりチタン基体上に $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 触媒層を形成したアノードについて、触媒層の組成や構造と電解特性との関係を研究した。その結果、触媒層中の RuO_2 を非晶質化し、また Ru の組成を最適化することで、酸素発生に対する触媒活性が高く、また Mn 酸化物のアノード電着も抑制することが可能なアノードの開発に成功した。

(P40) ペロブスカイト型酸化物薄膜電極を用いた酸素電極反応活性評価

(¹京大院工, ²JST さきがけ) ○宮原雄人¹, 宮崎晃平^{1,2}, 福塚友和¹, 安部武志¹

幅広い触媒選択性、高い安全性並びに高い理論重量エネルギー密度と有することから、アルカリ性水溶液を使用した金属-空気電池の二次電池化が大きな注目を浴びている。実用化には酸素電極触媒に関しての基礎的な知見を有することが重要であるが、酸化物触媒に関するこれまでの研究の多くは合剤電極を使用しており、酸化物単体の触媒活性について評価した例は少ない。本研究では、酸素電極触媒の代表的な触媒の一つとしてペロブスカイト型酸化物に着目し、酸素電極としての基礎的な知見をパルスレーザー堆積法を使用した薄膜電極により得ることを目的とした。その結果、ペロブスカイト薄膜電極の酸素還元反応は合剤電極におけるこれまでの報告と異なり、単体では触媒活性が低いことが示唆された。一方、酸素発生反応については合剤電極と同様の挙動を示していた。各解析の詳細については当日報告する。

(P41) ピリジン系銅錯体の水溶液中における酸化還元挙動と電気化学的酸素還元活性との関係

(産総研, ²阪大院工) ○朝日将史¹, 山崎眞一¹, 城間 純¹, 藤原直子¹, 伊東 忍², 五百蔵勉¹

固体高分子形燃料電池のカソード触媒として、卑金属の錯体系触媒の研究が多くなされてきている。我々は新たな錯体系触媒として、ピリジンアルキルアミン銅錯体に着目した。本錯体は有機溶媒中において酸素分子を活性化できることが知られており、電極触媒としての機能が期待されるが、水溶液中における電気化学的特性はあまり調べられていない。本研究では、基礎的な検討として、様々な pH の緩衝液中における錯体の酸化還元挙動を調べ、銅中心の酸化還元と電気化学的酸素還元活性との関係を解析した。本研究で用いた錯体は、広い pH 範囲で Cu^{I} に起因する酸素還元活性を示した。中性からアルカリ性にかけて酸素還元過電圧は低下したが、pH が 11 より高くなると触媒電流値が減少した。酸化還元電位と pH のプロットから評価した Cu^{I} 錯体の pK_a は 12.0 であり、 Cu^{I} の配位サイトに OH^- イオンが配位することにより活性が低下することが分かった。

(P42) $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 陽極上での酸素発生と PbO_2 電着の過電圧制御と電解特性

(¹同志社大院理工, ²同志社大理工) ○山田裕志¹, 盛満正嗣^{1,2}

本研究では、銅電解採取の陽極反応である酸素発生と副反応として生じる PbO_2 の電着に対して、熱分解法で作製した $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 触媒層の結晶構造が与える影響を研究した。異なる熱分解温度や Ru 組成で電極を作製し、触媒層の結晶構造を比較した結果、熱分解温度の低下によって触媒層中の RuO_2 は非晶質化し、これとともに酸素発生過電圧はより低く、反対に PbO_2 の電着に対する過電圧はより高くなることが明らかになった。このように同一電極上で生じる可能性のある 2 つの反応に対して、酸素発生に対する触媒活性は高く、 PbO_2 の電着に対する触媒活性は低くなり、銅電解採取の陽極で問題であった酸素発生時の PbO_2 の電着を完全に抑制できることを明らかにした。また、この電極は鉛合金電極や非晶質 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極といった従来の陽極に比べて、大幅な電解電圧の削減が可能であることも判った。

(P43) ポルフィリン錯体を添加したペロブスカイト型酸化物触媒のアルカリ溶液中における酸素還元活性

(産総研) ○永井つかさ, 山崎眞一, 藤原直子, 朝日将史, 城間純, 五百蔵勉

アルカリ型燃料電池の酸素極 (カソード) では、白金以外の安価な材料を電極触媒として選択することが可能である。その一つとしてペロブスカイト型酸化物が多く研究されているが、ペロブスカイト型酸化物の触媒活性は酸素の還元よりも過酸化水素から水への還元が支配的であると報告されている。一方、コバルトや鉄のポルフィリン、フタロシアニン錯体は、酸素から過酸化水素への 2 電子還元活性を有する触媒としてよく知られている。本研究では、ペロブスカイト型酸化物とカーボンブラックとの複合体に、コバルトや鉄のポルフィリン錯体を担持した電極触媒を調製し、アルカリ溶液中における酸素還元活性を調べた。その結果、ペロブスカイト型酸化物-カーボンブラック複合体に錯体を添加することで、酸素還元活性が向上した。さらに、酸素から過酸化水素への 2 電子還元率を算出したところ、高い 4 電子還元率を示す触媒であることが明らかになった。

(P44) 非晶質 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極を用いる塩化物系コバルト電解採取での過電圧の低減と副反応抑制効果

(¹同志社大院理工, ²同志社大理工) ○泉健太郎¹, 盛満正嗣^{1,2}

塩化物系コバルト電解採取では、陽極で CoOOH が電着し、電解電圧が上昇する問題がある。これに対して、当研究室では、非晶質酸化物で被覆したチタン陽極を用いることで、この副反応を抑制し、陽極過電圧も低減できること等を明らかにしてきたが、副反応の完全な抑制には至っていなかった。本研究では、新たに $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極について、電極作製時の熱分解温度や Ru と Ta の組成比が、触媒層の構造や電解特性に及ぼす影響を検討した。熱分解温度を低くすると RuO_2 の結晶性が低下し、 280°C では非晶質化とともに RuO_2 がナノ粒子となった。また、 Ru の組成を大きくすると、 RuO_2 ナノ粒子はより小さくなった。このような RuO_2 ナノ粒子を含む触媒層は、 CoOOH の電着を完全に抑制し、非晶質の $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2/\text{Ti}$ 電極や $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極よりも、さらに低い陽極過電圧を示すことが明らかとなった。

(P45) 化学的酸化還元処理による Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性向上

(¹同志社大学院理工, ²石福金属興業) ○池畑雄太¹, 青木直也², 井上秀男², 大門英夫¹, 稲葉稔¹

PEFC カソード触媒に用いられる Pt は高価であるため, Pt 触媒の ORR 活性と利用率を高め, その使用量削減が求められている. Pd 粒子表面に Pt シェルを設けたコアシェル触媒(Pt/Pd/C 触媒)は高い ORR 活性と Pt 利用率を示すため, 我々は Pt/Pd/C 触媒に着目して検討を進めている. 我々は電位サイクル耐久性試験によって Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性が高まることを見出した. しかし, この試験では精密な電位制御が必要であり, 処理できる触媒量が極めて少ない. 本研究では, 電位制御を必要とせず多量の触媒を処理する手法を検討した. 金属 Cu 製セル中の硫酸水溶液に Pt/Pd/C 触媒を分散させ, 空気(酸素)を導入しながら攪拌するという極めて簡便な方法である. この手法により, Pt/Pd/C 触媒は酸素による酸化と Cu による還元を連続的に経験し, 電位サイクル耐久性試験を模擬すると考えられる. 本手法により処理した Pt/Pd/C 触媒の構造と電気化学特性について報告する.

(P46) アルカリ水溶液中におけるペロブスカイト型酸化物及び類似化合物の空気極特性

(京大院工) ○山崎弘貴, 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一

金属-空気二次電池はリチウムイオン電池よりも高い理論エネルギー密度を有することが知られており, 電気自動車などの駆動源として期待され, 数多くの研究がなされてきた. しかし, 酸素還元反応(ORR)・発生反応(OER)における過電圧が高いことなど, 課題が多く実用化には至っていない. 現在, これらの反応に用いる触媒として, 活性・コストの面から単金属を用いたペロブスカイト型酸化物が主に研究されているが, そのペロブスカイト型酸化物の類似化合物については報告例が少ない. そこで本研究では, K_2NiF_4 構造及びダブルペロブスカイト型構造を有する酸化物に注目した. K_2NiF_4 構造とは, ペロブスカイト型と岩塩型構造からなる複合構造であり, ダブルペロブスカイト型構造とは A サイト, もしくは B サイトの 2 種類の金属イオンが規則配列されている構造のことを示す. K_2NiF_4 構造は $SmSrCoO_4$ (SSC214), ダブルペロブスカイト型は $GdBaCo_2O_{5.8}$ について活性試験を行い, ペロブスカイト型酸化物との比較を行った.

(P47) Pd コア/Pt シェル触媒の表面構造とその酸素還元活性

(¹同志社大理工, ²石福金属興業) ○白井 瑛¹, 池畑雄太¹, 青木直也², 井上秀男², 大門英夫¹, 稲葉 稔¹

固体高分子型燃料電池(PEFC)のカソード触媒として用いられている Pt は高価で希少な貴金属であり, PEFC のコストを高める要因になっている. したがって Pt 触媒の ORR 活性と利用率を向上させ, Pt 使用量を大幅に削減する必要がある. 本研究では, 高い Pt 利用率と ORR 活性が得られるコアシェル触媒に注目し, Pd コア/Pt シェル触媒(Pt/Pd/C)について検討を進めてきた. Pt/Pd/C 触媒は市販 Pt/C 触媒に比べて高い ORR 活性を示し, さらにその ORR 比活性は電位サイクル耐久性試験によって大きく向上した. 組成分析と TEM 観察から, 耐久性試験によって Pd コアが酸化溶出し, 触媒粒子が丸みを帯びた形態に変化していることがわかった. したがって, 耐久性試験による Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性向上は, 触媒表面の Pt 原子が再配列を起こすためと推測された. 本研究では, Pt 結晶面に特異吸着する Bi をプローブに使用し, 耐久性試験による Pt/Pd/C 触媒の表面構造変化を調べ, ORR 活性との相関について検討した.

(P48) 12 V 鉛フリーバッテリー用インサージョン電極の構造に関する基礎研究

(阪市大院工) ○池田雅俊, 有吉欽吾, 小槻勉

本研究は, 100 Ah 級の 12V 鉛フリーバッテリーに適した電極構造について基礎的な立場から検討した. 具体的には, リチウムインサージョン電極に厚みをもたせて電極板とし, さらに電極を加圧状態としない, いわゆる"Hanging"状態で電極機能試験を行うことで, 「厚板電極構造」の適用が可能かどうかを検討した. まず数ミリ厚の電極板の作製法を検討すると共に, この電極板試験に適した基礎研究用セルを作製した. その後, 種々の条件で作成した電極板について充放電試験を試みた. その結果, 充放電が可能であることが分かった. 電極板の厚みが 1 mm の場合, 電極単位面積当たりの容量は 13.5 mAh/cm^2 となり, 8 時間率の放電時においても活物質の利用率はほぼ 100% であった. また, "Hanging"状態で充放電を繰り返しても, 電極合剤の崩落や集電体からの剥離, 電極板の変形など, 電極構造を現行の加圧状態に於かれた薄膜シートから厚い電極板へと変更した場合に懸念していた致命的な問題は見られなかった. これらの結果より 12 V 鉛フリーバッテリーの電極構造について報告する.

(P49) Electrochemical performance of the $Na_2FeP_2O_7$ positive electrode utilizing an FSA ionic liquid electrolyte for wide temperature Na secondary batteries

(京大院工) ○Chih-Yao Chen, Kazuhiko Matsumoto, Changsheng Ding, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara

Electrochemical performance of the $Na_2FeP_2O_7$ positive electrode for sodium secondary batteries was evaluated in a room temperature ionic liquid NaFSA- $C_1C_3\text{pyr}$ FSA electrolyte (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide; $C_1C_3\text{pyr}$ = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) over 253–363 K. A stable charge-discharge behavior was observed within the whole temperature range investigated. The reversible capacities were 94, 90 and 42 mAh g^{-1} at a rate of C/5 at 363, 298 and 253 K, respectively. The rate capability was found to strongly depend on the operation temperature. The capacity remains its 87%, 82%, 68%, and 36% when the discharging rate increased from 20 to 1000 mA g^{-1} (ca. 10 C) for cells tested at 363, 348, 323, and 298 K, respectively. Furthermore, excellent cyclability exceeding 300 cycles and coulombic efficiency over 99.3% was achieved at 298–363 K.

(P50) トリフルオロ酢酸を用いたゾルゲル法によるフッ素含有正極材料の合成

(兵庫県立大院工) ○神原健吾, 松尾吉晃, 村松康司

$Li(Li_xM_{1-x})O_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) の組成で示されるリチウム過剰型正極材料は高容量を示すため次世代正極として注目されている. しかしこの容量は金属の酸化還元のみでは説明できず, 酸素の不可逆な脱離が関与することが示唆されている. 本研究では, 酸素をフッ素に置換することで酸素の不可逆な脱離を抑制できるのではないかと考え, フッ素置換体の合成を試みた. 金属酢酸塩を金属源, トリフルオロ酢酸をフッ素源としたゾルゲル法で得られるゲルの焼成時の量を適切にすることにより, フッ素のドーブされたリチウム過剰型正極材料が得られた. X 線回折測定から仕込みフッ素量が多いほど格子定数が増加すること, また, 軟 X 線 XAFS 測定からフッ素ドーブ量が多いものでは 3 価のマンガンの割合が増加するとともに酸素の状態にも変化が見られることがわかった.

(P51) 液相析出法によるニッケル水素二次電池の新規正極材料の合成と内部抵抗低減化の検討

(神戸大院工) ○瀧川雅史, 牧 秀志, 水畑 穰

Ni-Al 系層状複水酸化物(Ni-Al LDH)は高いイオン伝導性と優れた電気化学特性からニッケル水素(Ni-MH)電池の正極材料としての応用が期待されている。我々はこれまで液相析出法により高純度の高い結晶性の Ni-Al LDH が得られる事を報告してきた。しかしながら LPD 反応溶液中におけるフッ素濃度及び pH が Ni-Al LDH 合成に及ぼす影響についての報告はまだ成されていない。そこで本研究では、フッ素濃度及び pH が Ni-Al LDH 合成に及ぼす影響を検討し、その合成条件最適化を図った。さらに導電材料—活物質間の内部抵抗の改善を目的とし、Ni-Al LDH の電気化学特性の評価を行った。最も高収率で緻密な Ni-Al LDH は $[F] = 200 \text{ mM}$, pH 8.2 の反応条件で得られた。またこの条件下で導電材料に直接 Ni-Al LDH を被覆させることで、導電材料—活物質間における内部抵抗の低減が確認された。

(P52) 液相析出法における複合アニオン系金属リン酸塩薄膜の合成

(神戸大院工) ○蔣 佳杰, 牧 秀志, 水畑 穰

金属フッ化物錯体の水溶液内平衡反応による液相析出法は多くの種類の金属酸化物薄膜が合成することができ、ナノオーダー領域の形状制御と優れた基板追従性という特徴がある。本研究では、液相析出法を用いて複合アニオン系金属リン酸塩薄膜の合成に関する検討を行った。従来の液相析出法とは異なり、リン酸イオンが存在する場合、加水分解反応のみならずリン酸塩の析出も同時に行うため、成膜条件の最適化によって様々な複合アニオン系薄膜の合成が可能である。鉄系のリン酸塩では、フッ素捕捉剤などの反応条件を変えることにより、オリビン型リン酸鉄 (FePO_4) を含む $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ など様々なリン酸塩が可能である。析出物の粒径・形状が簡易に制御することができた。

(P53) コンバージョン反応により機能するアルミニウム二次電池用正極活物質の開発

(阪府大院工) ○國澤剛志, 武田大輝, 知久昌信, 樋口栄次, 井上博史

ポストリチウムイオン二次電池として多価カチオンになる金属を負極に用いる電池が注目されており、負極金属としてマグネシウム、カルシウム、アルミニウムが挙げられる。中でもアルミニウムは3価のカチオンを形成し、体積あたりの容量はリチウムの約4倍 (8043 mAh g^{-1}) を示す。本研究では、このような特性を持つアルミニウム二次電池に着目し、正極に酸化バナジウム、負極に金属アルミニウム、電解液に塩化アルミニウムを溶解させたジプロピルスルホンを用い、インターカレーション反応により進行するアルミニウム二次電池を開発した。しかし、アルミニウムイオンの脱離反応がスムーズに進行せず、サイクル特性の低下が見られた。そこで本研究では、挿入/脱離を伴わない反応機構であるコンバージョン反応を利用し、より高い充放電電流と充放電容量を実現するため、正極活物質として遷移金属フッ化物に着目し、アルミニウム二次電池を開発した。

(P54) フッ素置換溶媒中での 5V 級 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極における劣化抑制効果の機構解明

(¹関西大化学生命工, ²ダイキン工業) ○竹内祥太¹, 高明天^{1,2}, 山内昭佳², 賀川みちる², 坂田英郎², 宮脇瞳², 中園葵²
山崎稜輝^{1,2}, 山縣雅紀¹, 石川正司¹

我々は、高電圧作動・高安全性を達成するための電解液として、難燃性であり高い耐酸化性を示すフッ素置換溶媒を 5V 級正極である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に適用した。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に 2 成分系のフッ素置換溶媒を適用した場合、充放電試験の結果においてフッ素置換溶媒系は標準溶媒系と比較して良好なサイクル特性を示し、セルの性能が向上する結果となった。本発表では、両電解液系におけるこのサイクル挙動の違いを、電位保持試験によるリーク電流の測定、交流インピーダンス試験による抵抗成分の調査などを基に行った。さらに、このような劣化抑制効果が確認された原因を、XPS 測定による電極表面の化学的組成の調査を基に説明する。

(P55) アルミニウム二次電池用高容量ナノ FeS_2 正極材料の反応機構解明

(¹京大院人環, ²京大産官学, ³立命 SR) ○森拓弥¹, 折笠有基¹, 中西康次², マセセタイタス¹, 山本健太郎¹, 湊丈俊², 太田俊明³, 内本喜晴¹

アルミニウム二次電池は、低コスト、高安全性、高い理論容量密度を特徴とし、また比較的卑な電位を有するため、高エネルギー密度・低コスト・高安全性の二次電池として期待できる。しかしながら、正極材料においては、その報告例は少なく、有用な活物質が見出されていない。正極活物質として、 FeS_2 は高温領域の電解質と組み合わせる系にて報告はあるものの、常温系での研究例がなく、その反応機構は明らかでない。本研究では、正極材料として FeS_2 を用い、粒子径制御を行い、常温付近で高容量充放電が可能な Al/ FeS_2 二次電池を構成した。また、この系を用いて X 線回折、X 線吸収分光法により、充放電反応メカニズムを解明した。充放電過程において、 FeS_2 はコンバージョン型の反応機構を有していることが判明し、S の電子構造変化が電荷補償を担う支配的な因子であることを明らかにした。

(P56) リチウムイオン二次電池サイクル特性を支配する電極・電解質界面構造

(¹京大院人環, ²京大産官学) ○山本健太郎¹, 湊丈俊², 折笠有基², 高松大郊², 谷田肇², 小久見善八², 内本喜晴¹

リチウムイオン二次電池の反応は電極・電解質界面が反応場であり、この界面反応が主要な特性支配因子だと考えられる。電極・電解質界面では内部ポテンシャルの差が補間され、空間電荷層が生成し、バルクとは異なる特異的な電子状態にある。この空間電荷層の構造を解明し制御することは電池の性能向上にとって極めて重要であるが、界面の空間スケールはナノオーダーの領域であるため、これを解析することが難しかった。本研究では代表的な正極活物質である LiCoO_2 と LiFePO_4 の薄膜モデル電極を作製し、*in situ* 全反射蛍光 X 線吸収分光法を用いることで、初めて電池作動条件下での電極・電解質界面構造解析を実現した。特に、電極が電解液に接触した状態では、 LiCoO_2 が還元された空間電荷層が形成し、これが劣化の起点となっていることを明らかにした。解析結果よりリチウムイオン二次電池のサイクル特性は電極・電解質界面の電子構造が支配因子であることが示された。

(P57) 高電位環境下におけるリチウムイオン電池導電助剤カーボンの電気化学的挙動

(京大院工) ○谷口唯, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志

リチウムイオン電池正極合剤にはアセチレンブラックなどの炭素材料が導電助剤として用いられているが、正極は4Vを越えるような高い電位に曝されるため、熱力学的には正極中の炭素材料が酸化される可能性がある。酸化により導電助剤炭素が劣化した場合、電池性能に大きく影響を与えることが懸念されるため、高電位での炭素の酸化劣化は非常に重大な問題である。しかし非水系電解液中での炭素材料の酸化挙動についての研究はほとんど行われていない。そこで、本研究では、リチウムイオン電池で用いられる有機電解液中において高結晶性の黒鉛材料と低結晶性のガラス状炭素(GC)を用いて、高電位に曝された際の炭素の酸化劣化挙動を調べた。炭素酸化はリチウムイオン電池の作動電位に近い4.0 V vs. Li^+/Li で進行し、電位依存性と共に時間依存性もあることがわかった。高電位条件下ではGCの電気二重層容量が増加したが、これはGCの酸化による含酸素官能基の導入と孔の生成によることが示唆された。

(P58) LiMn_2O_4 正極の劣化と交流インピーダンス法による評価

(同志社大院理工) ○前川拓士, 吉本志, 藤井浩平, 土井貴之, 稲葉稔

近年、Liイオン電池(LIB)は用途を携帯機器用の小型軽量電池から電気自動車や太陽光発電等の発電設備用の大型蓄電池へ大きく広げつつある。このような大型蓄電池では10年以上の長期運転が求められ、セルの状態変化を把握する必要があり、昨今特に劣化診断法の開発が盛んである。電気化学インピーダンススペクトル(EIS)は、LIBの各種内部抵抗を測定できる有用な非破壊測定法の一つである。本研究では、一般的に添加剤として用いられるビニレンカーボネート(VC)を加えた電解液と LiMn_2O_4 正極を用いて三電極式ハーフセルを試作し、EISによる劣化診断を行った。また、SEM観察やXPS分析を併用し劣化モードを検討した。その結果、 LiMn_2O_4 正極では60°C高温運転時に大きく容量低下し、被膜抵抗と電荷移動抵抗の増加が顕著であった。このことから、高温作動では電解液の酸化分解が促進されて分解生成物が電極に堆積し、劣化の一因となっていることが示唆された。

(P59) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-CuO}$ コンポジット正極材料の電気化学特性の検討

(関西大) ○秋山真也, 梅川侑士, 田浦有, 荒地良典

近年、 Li_2MnO_3 に遷移金属を導入し固溶体を形成させることによる電池容量の向上はよく知られている。一方、我々は Li_2MnO_3 とCuOの共存により、その電気化学的活性が引き出されることを見出した。初回充放電過程の*ex situ* XRD, XANES測定結果より、CuOは充放電反応に関与せず、電池反応は Li_2MnO_3 のみが担うことを確認したが、電池容量はCuO量に依存した。このことからCuOによる Li_2MnO_3 の粒子サイズや結晶構造の変化が示唆されるが、この詳細な原因については判っていない。また、この材料は Li_2MnO_3 に見られる、初回充放電反応における大きな不可逆容量、低いサイクル特性を示すといった課題も残されている。本研究では、この課題の解決に向けた取り組みとともに、CuOによる活性化効果の解明を目指している。本発表では、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-CuO}$ コンポジット電極の高容量化のためのニッケル添加効果、また、段階充電適応時の充放電特性に及ぼす効果等について検討したので報告する。

(P60) 高容量ポリアニオン化合物 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ における Li 挿入脱離反応機構解明

(¹京大院人環, ²京大院工, ³京大産官学) ○マセセタイトス¹, 折笠有基¹, タツセルセドリック², 小林洋治², 陰山洋², 湊丈俊³, 内本喜晴¹

高容量リチウムイオン二次電池正極の候補材料である $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ は2電子分のリチウムを有するために高容量が期待できる。しかしながら、2電子分のリチウムを可逆的に脱離・挿入されることはこれまで実現していない。本研究では粒子径制御・炭素被覆を行い、可逆な2電子反応を実現する $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を作製することに成功した。2電子分のリチウム挿入脱離過程での $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ についてX線吸収分光測定、X線回折測定を行い、その反応機構解明を明らかにした。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-LiFeSiO}_4$ の領域ではFeの電子状態変化が優位であったのに対し、 $\text{LiFeSiO}_4\text{-FeSiO}_4$ の反応領域ではOの2p軌道の寄与が大きくなっていることが示された。また、各組成での結晶構造を解析し、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 系2電子反応機構の詳細を初めて明確にした。

(P61) FSI系イオン液体電解液における $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極の電気化学特性評価および界面特性の検証

(¹関西大化学生命工, ²エレクセル, ³第一工業製薬) ○川口俊介¹, 杉本敏規^{1,2}, 菊田学³, 東崎哲也², 河野通之², 山縣雅紀¹, 石川正司¹

近年、難燃性・低揮発性であるイオン液体が注目され、FSI系イオン液体を電解液として用いるとリチウムイオン電池が作動することを端緒として、安全性および特性を向上させる研究が数多く報告されている。その中で我々は以前3元系正極材料である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)について、FSI系イオン液体電解液(FSI = bis(fluorosulfonyl)imide)を用いたNMCのハーフセル、フルセルにおける充放電特性や電極/電解液界面の検討を行い、様々な点で一般的な有機溶媒系を上回る特性を示すことを報告した。本研究ではFSI系イオン液体の優れた界面挙動に着目して、一般的な有機溶媒系と異なる優れた界面特性の解明を目的とした電極/電解液の界面特性の詳細な検討を行った。当日はEMIm⁺(1-ethyl-3-methylimidazolium)とMPPy⁺(N-methyl-N-propylpyrrolidinium)の2種類のカチオンを用いたFSI系イオン液体電解液に対するNMC正極の電気化学特性評価の結果を報告するとともに、正極側におけるFSI系イオン液体電解液の界面特性について詳細に議論する。

(P62) 高結晶リチウムインサージョン材料における粒子破壊と電極機能に及ぼす影響

(阪市大院工) ○鵜久森南, 有吉欽吾, 小槻勉

高結晶リチウムインサージョン材料は高出力特性および長寿命特性に優れている一方で、高結晶巨大粒子においては結晶格子サイズの変化に起因する粒子破壊が懸念される。そこで本研究では $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ および $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ を適例として、高結晶材料の粒子破壊現象について検討を行った。過充電試験、過放電試験、加速サイクル試験など過酷な試験条件において粒子破壊がみられ、またその亀裂形状も反応機構の違いによると思われる数種の破断面を示した。さらに電流密度、サイクル数、動作環境温度など様々な条件における破壊現象の観察結果をもとに粒子破壊に影響を及ぼす因子の解析を行った。これら意図的に高結晶粒子を破壊した電極では電極容量が低下したが、これは電極活物質の本質的な劣化ではなく、電極内部における活物質の導電ネットワークの断絶によるものであった。

(P63) 電極形状安定性に優れたリチウムインサージョン電極と長寿命二次電池への適用

(阪市大院工) ○山本祐輝, 有吉欽吾, 小槻勉

二次電池の寿命は充放電にともなう電極の寸法および形状変化に大きく影響されるため、長寿命二次電池には電極厚みが不変であるような形状安定性に優れた電極が望ましい。そこで本研究では、高精度ダイレクトメーターを用いて充放電時のリチウムインサージョン電極の厚み変化を測定した。得られた結果から、リチウムインサージョン電極の厚み変化量は Li 金属のような溶解・析出反応を伴う第一種金属電極のそれと比較して非常に小さいものであり、とりわけ負極材料の $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ や、正極材料の LiCoO_2 , $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ では電極厚みが変化しない領域をもつことがわかった。さらにこれらの電極を組み合わせた二次電池は、設計次第では無歪み作動が可能であることを実証した。

(P64) Li_2TiS_3 の作製と全固体電池への応用

(¹産総研, ²京大産学官) ○作田敦¹, 竹内友成¹, 岡村一広^{1,2}, 栄部比夏里¹, 小林弘典¹, 辰己国昭¹, 小久見善八²

本研究では、メカノケミカル法を用いることでリチウムを含有する新規チタン硫化物系正極(岩塩型 Li_2TiS_3)を開発した。メカノケミカル合成法は機械的エネルギーで化学合成を行う手法であり、微粒子が直接得られる、低温(室温付近)での合成が可能、アモルファスや準安定相の材料が得られやすいといった特徴を有している。試料の XRD パターンの解析より、得られた試料は岩塩型構造(Fm-3m)で指数付けできることを確認した。岩塩型構造を仮定して行ったピーク強度比の計算結果とも良い一致が見られ、格子定数は 5.06 Å であり 4a サイトのチタンの占有率が 0.33 の岩塩型結晶であることが示唆された。開発した岩塩型 Li_2TiS_3 について、全固体リチウム二次電池の電極に適用し、その充放電特性を調べた結果、良好な充放電サイクル特性を有することが分かった。

(P65) フェロセンのレドックス反応による LiCoO_2 薄膜電極の電子伝導性評価

(京大院工) ○稲本純一, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志

リチウムイオン電池の長寿命化を達成する上で、正極材料の劣化機構の解明は重要である。正極材料の劣化に伴い活物質の表面状態が変化する可能性があるが、その詳細については十分に明らかにはなっていない。本研究では劣化に伴う活物質表面の電子伝導性の変化に着目し、サイクル劣化に伴う LiCoO_2 薄膜電極上でのフェロセンの酸化還元反応速度の変化から、薄膜電極表面の電子伝導性の変化を解析した。 LiCoO_2 薄膜電極のサイクル試験に伴い薄膜電極上でのフェロセンの酸化還元反応速度が不可逆的に上昇したことから、薄膜電極表面の電子伝導性の上昇が示唆された。 LiCoO_2 からリチウムイオンを脱離することでその電子伝導性が上昇することが知られている。このことから、サイクルに伴い薄膜電極表面にリチウムイオンが化学当量まで挿入されていないリチウム欠損相が不可逆的に生成し、可逆容量の低下をもたらしたことが示唆された。

(P66) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体を用いた Li 二次電池負極の電気化学的特性

(¹鳥取大院工, ²鳥取大 GSC 研究センター) ○竹本裕哉^{1,2}, 薄井洋行^{1,2}, 坂口裕樹^{1,2}

現行の黒鉛に替わるリチウム二次電池負極材料として、当グループは 14 族元素を主体とする活物質に注目してきた。Si は比較的安価であり高い理論容量を有するが、電子伝導性とリチウム拡散係数がともに低く、また充放電サイクル安定性にも乏しいという問題を持つ。一方、同族のゲルマニウムはケイ素に比べて高価であるものの、優れた電気的特性を有するため高いサイクル性能を示す。Si と Ge は全率固溶体を形成するため、この固溶体は Si に Ge の性質が反映された負極特性を示すことが期待される。本研究では、様々な組成の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体を調製して電極を作製し、その負極特性を評価した。その結果、Si に Ge を 10 at.% 固溶させただけでその電気抵抗率は Ge と同程度までに減少し、これを用いた電極において Si 重量あたりの放電容量が 30% も増大することがわかった。この容量の増大は固溶体化に起因する集電性の向上によるものと考えられる。

(P67) EMImFSI 電解液中における a-Si 薄膜電極/電解液界面挙動の電気化学的解析

(¹関西大化学生命工, ²日産自動車) ○高橋卓矢¹, 竹川寿弘², 秦野正治², 山縣雅紀¹, 石川正司¹

リチウムイオン電池の次世代型負極材料として有望なシリコン(Si)は、4200 mAh g⁻¹ という極めて高い理論容量を有している材料である。しかし、Si は最大 400% の体積変化を起こし、電極の崩壊や新界面における電解液の分解によって利用率の低下や抵抗を増大させることが懸念とされている。我々は、電極にバインダーや導電助剤を全く含まない、アモルファス Si (a-Si) 薄膜を電極に用いて、シリコン電極/電解液界面のみの挙動に注目した研究を行っている。特に、我々が検討している EMImFSI イオン液体をベースとした電解液は、イオン液体であるにもかかわらず、Si 電極の高い充放電レートでの反応を低温領域に渡って可能とさせ、273 K においては有機溶媒電解液を超える急速充放電特性を引き出すことを確認している。本講演では、特に a-Si 薄膜電極と EMImFSI イオン液体電解液の電極/電解液界面での挙動を Si/Si 対称セルによって詳細に解析し、その界面挙動と急速充放電の関係について議論する。

(P68) イミダゾリウム系イオン液体電解液への添加剤の適用がリチウム二次電池用 Si 電極の負極特性に与える影響

(¹鳥取大院工, ²鳥取大 GSC 研究センター) ○森下翔太^{1,2}, 薄井洋行^{1,2}, 清水雅裕^{1,2}, 坂口裕樹^{1,2}

次世代リチウム二次電池用高容量負極材料として注目されている Si は、サイクル性能に乏しいという欠点をもつ。われわれはこれまでに Si 系負極の性能をより活かすことのできる電解液として、イオン液体の可能性を検討してきた。イミダゾリウム系カチオンと TFSA アニオンからなるイオン液体は粘性が低く導電性に優れているもののカチオンが還元分解され易いという欠点があるため、これまで電解質溶媒として使用できなかった。本研究では、添加剤としてピニレンカーボネートを用いて電極-電解液界面に電解液の還元分解を抑制する被膜を形成させることで、このイオン液体を電解液として適用できることを見出した。さらに、この電解液中における Si 電極が 200 サイクルまで 1500 mA h g⁻¹ 以上の高い容量を維持する優れた負極性能を示すことが明らかになった。

(P69) SnO 負極の電気化学的 Na 挿入-脱離特性

(¹鳥取大院工, ²鳥取大 GSC 研究センター) ○清水雅裕^{1,2}, 薄井洋行^{1,2}, 坂口裕樹^{1,2}

資源量が豊富であり原料の入手が容易なナトリウムを用いたナトリウムイオン電池(NIB)は定置用などの大型電源として有望な蓄電デバイスであり大きく注目を集めている。近年では、ハードカーボンを負極とすることで約 200 mA h g⁻¹の可逆容量で充放電が可能であることが報告されているが、電池の高エネルギー密度化のために、より多くの Na 吸蔵を可能とする合金系負極材料の開発が求められている。他方、リチウムイオン電池の研究において SnO は高いサイクル性能をもたらす活物質として知られている。これは初回サイクルに形成される Li₂O が Sn の合金化-脱合金化時に発生する応力を緩和するマトリックスとして機能するためである。われわれは SnO が NIB 用負極としても高い電極性能を示すものと期待し、その負極活物質への適用を行った。本研究では、当グループ独自の電極作製法であるガスデポジション法で得た SnO 負極の電気化学的 Na 挿入-脱離特性を調査した。

(P70) ラムスデライト型二酸化チタンの合成と電気化学的リチウムイオン挿入脱離特性

(同志社大理工) ○金澤亮太郎, 土井貴之, 稲葉 稔

現在、大型リチウムイオン電池(LIB)の負極として、高安全化、低コスト化が可能である 1.0 V (vs. Li⁺/Li) 以上の電位で作動する高電位負極が注目されている。しかし、実用化されている高電位負極スピネル型チタン酸リチウム(s-LTO)の理論容量が 175 mAh g⁻¹と低く、エネルギー密度を高める必要があるため、更に高容量な高電位負極が切望されている。これに対し、ラムスデライト型酸化チタンは高い理論容量(335 mAh g⁻¹)と球状粒子のため高いタップ密度を有し、新規高電位負極として期待される。本研究では、TiO₂(R)の合成を試み、その負極特性の評価と高容量化に必要なプロセスを調べるためにリチウム挿入脱離機構を電気化学的に検討した。実験結果では TiO₂(R)電極の重量あたりの容量は、205.8 mAh g⁻¹の初回放電容量を示し、50 サイクル目でも 202.5 mAh g⁻¹の高容量を維持した。また、TiO₂(R)のタップ密度が高いことから、電極密度は 1.24 g cm⁻³を示し、体積あたりの容量に換算すると、255.2 mAh cm⁻³と高い容量値を示した。

(P71) 液相析出法を用いたチタン酸化物含有多孔性シリコンの調製と電気化学特性

(神戸大院工) ○片山陽仁, 牧 秀志, 水畑 穂

多孔質シリコン(PSi, 平均細孔径 ca. 7.4 nm)上に、様々な反応促進剤を用いた液相析出反応により金属酸化物を析出させ、PSi/TiO₂ ナノ複合材料の調製を行った。特に PSi の陽極酸化を駆動力とした調整方法においては、PSi 表面の細孔構造を維持しつつ、細孔壁に TiO₂ を析出させることが可能であった。またこのうち、陽極酸化を約 0.3 V vs. Ag/AgCl において行った場合、反応後 Si 酸化物の残余が極めて少ないコンポジットが作製できた。過塩素酸リチウムの電解質溶液中におけるリチウムイオンの挿入脱離反応を観察し、作成した試料の電気化学特性を測定した。PSi/TiO₂ ナノ複合材料は、従来の PSi より優れた充電容量を示すことが確認された。これは試料における濡れ性の改善により、電極の反応場が増加したこと起因すると考えられる。さらに陽極酸化により作成した複合材料は、その Si 酸化物微量に由来する良好なサイクル特性を示した。

(P72) イオン液体中における黒鉛電極へのカチオン挿入反応の速度論的解析

(京大院工) ○小野孝太郎, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志

イオン液体は難揮発性・難燃性であり耐酸化還元性にも優れることから可燃性の有機溶媒に代わるエネルギー変換デバイス用高安全性電解液として期待されている。イオン液体を構成するカチオンおよびアニオンは黒鉛への挿入脱離が可能であり、黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compound: GIC)の電気化学的合成や、イオン液体構成カチオンおよびアニオンの黒鉛に対する挿入脱離を電極反応に利用した Dual Intercalating Molten Electrolyte Battery への応用が考えられる。本研究ではイオン液体として DEMETFSa を用いて GIC の電気化学的合成を行い、DEME-GIC 形成時に生じるステージ変化に伴う相境界移動と黒鉛電極/イオン液体界面でのカチオン移動を速度論的観点から考察した。

(P73) リチウム二次電池鱗片状シリコン負極特性への添加剤効果

(¹同志社大理工, ²尾池工業) ○奥坊崇司¹, 富田明², 榎原千裕², 亀井明果², 廣田真人², 竹中利夫², 土井貴之¹, 稲葉稔¹

シリコン合金負極は、高容量(理論容量: 約 4200 mAh g⁻¹)を有するため、現行のリチウム二次電池の炭素負極の代替材料として期待されている。しかしながら、充放電時に発生する体積変化による応力によって微粉化が発生し、サイクル特性が悪化する問題が存在する。この問題に対し、我々は、鱗片状シリコン粉末(Si Leaf Powder®(Si-LP))を用いることで、応力を緩和し良好なサイクル特性が得られることを報告してきた。本研究では、この鱗片状シリコン負極に対し、3 種の添加剤(ビニレンカーボネート(VC), フルオロエチレンカーボネート(FEC), ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC))を用いて負極特性に及ぼす影響を検討すると共に、高温作動や長期サイクルによる影響も検討した。

(P74) イオン液体-エーテル系有機溶媒混合電解液からの金属マグネシウムの室温電析

(¹京大院工, ²京大院人環, ³JST-CREST) ○姜 唯宇¹, 北田 敦^{1,3}, 内本喜晴^{2,3}, 邑瀬邦明^{1,3}

マグネシウムイオン電池は、ポストリチウムイオン電池の候補として近年注目を集めている。しかし課題は多く、その一つとしてマグネシウムを析出溶解可能な電解液が極めて少なく、また析出溶解可能な系においても、その揮発性・安全性の面で改善の余地を残している。本研究では一般に難燃性・難揮発性の特性を持つイオン液体のうち、特に還元耐性の高い四級アンモニウム系のイオン液体(TMHA-Tf₂N, PP13-Tf₂N)を、2 種類のエーテル系有機溶媒(Grignard 試薬, グライム)と混合することで、揮発性・安全性の面での改善を試みた。特にイオン液体/グライム混合系では、溶質としてマグネシウムのアミド塩を用いており、環境負荷の高いハロゲンガスが発生する可能性を排除している。安全面等を大幅に改善したこの電解液を用いた室温での金属 Mg 電析にも成功しており、電解液特性と合わせて発表する。

(P75) マグネシウム二次電池用 Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA] 溶融塩電解質の特性

(京大) ○相磯侑花, 松本一彦, 野平俊之, 萩原理加, 折笠有基, 内本喜晴

マグネシウムは高い理論容量密度と豊富な資源を有し, さらに高い融点と空気中での高い安定性を示す. そのためマグネシウム二次電池は, 高エネルギー密度・低コスト・高安全性を有する電池として期待できる. しかしながら, マグネシウムが可逆的に電析できる電解液系は限られており, 新たな電解液の開発が求められている. 本研究ではこれまでにリチウム二次電池やナトリウム二次電池用電解質として良好な結果が得られているアルカリ金属ビストリフルオロメチルスルホニルアミド(M[TFSA], M=Li, Na, K, Cs)溶融塩に着目し, Mg[TFSA]₂-M[TFSA]系溶融塩の検討を行った. 本発表では Mg[TFSA]₂-Li[TFSA]-Cs[TFSA]溶融塩の物性と電気化学的特性について発表する. 特にこの溶融塩中のリチウムイオンの存在がマグネシウム電析に及ぼす影響について考察する.

(P76) 種々のグライム系電解液を用いた金属マグネシウムの析出溶解挙動

(¹京大院工, ²京大院人環, ³JST-CREST) ○安井亮平¹, 宮崎晃平¹, 福塚友和¹, 安部武志¹, 西尾晃治¹, 内本喜晴^{2,3}

金属マグネシウムは標準電極電位が-2.37V と低く, マグネシウム化合物は自然界に豊富に存在し, その多くは毒性を示さない. したがって, その析出溶解反応を負極に利用することで, 高エネルギー密度を有し安価で安全な二次電池の構築が期待できる. 本研究では, 安全性に優れた電解液の開発を目的として, 高い沸点を有するグライム系溶媒を用いた電解液中における金属マグネシウムの析出溶解挙動について調べた. MgCl₂ + AlCl₃/トリグライムを用いてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ, 室温において金属マグネシウムの可逆的な析出溶解反応の進行が確認できた. また, この電解液の酸化側の電位窓は3 V程度であり, 熱的および電気化学的に非常に安定な電解液であることが分かった. 詳細やその他のグライム類を用いた結果についてはポスターにて発表する.

(P77) ジプロピルスルホン/塩化アルミニウム電解液を用いた金属アルミニウムの析出溶解挙動

(阪府大院工) ○武田大輝, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史

アルミニウムはリチウムの4倍程度の理論容量(8043 mA h cm⁻²)と比較的単なる酸化還元電位(-1.66 V vs. RHE)を有し, また資源的に豊富で安価であることから, 二次電池用負極材料として期待されている. アルミニウムを負極材料に用いるには, 常温でアルミニウムを電気化学的に析出溶解させるような電解液が必要となる. 本研究では, 塩化アルミニウムをジプロピルスルホンに溶解させて得た電解液に着目し, 電解液中におけるアルミニウムの溶解析出挙動について調査した. 実験の結果, アルミニウムは電解液中で可逆的に析出溶解し, 95%以上のクーロン効率を示した. また析出時に短絡の原因となるデンドライト生成が見られなかったことから, 金属アルミニウムが二次電池用負極材料として利用可能であることが示唆された. ²⁷Al-NMRとCVより, アルミニウムの析出溶解に寄与する化学種の特定を行った.

(P78) FSI系イオン液体と混合するリチウム塩種の検討によるLIB炭素負極特性の向上

(¹関西大化学生命工, ²エレクセル, ³第一工業製薬)

○西垣信秀¹, 松井由紀子¹, 杉本敏規^{1,2}, 菊田 学³, 東崎哲也², 河野通之², 山縣雅紀¹, 石川正司¹

イオン液体は難燃性・難揮発性といった特徴から, リチウムイオン電池の安全性を飛躍的に高める電解液として非常に期待されている. 特に, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMImFSI)イオン液体はリチウムイオン電池の黒鉛負極において添加剤なしで, 充放電サイクルさせることを可能にした. 一方で, EMImFSI イオン液体はグラファイトのエッジ構造を表面に多く有する黒鉛負極で特性の低下を示すなど, 材料の選択性が重要であった. 本研究では, エッジ露出黒鉛負極に焦点を当て, FSI系イオン液体電解液に導入するLi塩の添加効果について評価した. 具体的には, Li塩としてlithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI)を電解液に適用することで, 黒鉛負極界面の制御を行い, 特性低下の原因とされるイオン液体種との反応を抑制することを試みた. その結果, エッジ露出黒鉛負極において課題であった初回のクーロン効率が改善し, 優れたレート特性を示すなどの効果が見られたことを報告する.

(P79) NaFSA-KFSAイオン液体を用いたナトリウム二次電池用Sn-Cu合金薄膜負極の充放電特性に及ぼすアニーリング前処理の影響

(京大院エネルギー科学¹, 住友電気工業(株)²) ○山本貴之¹, 野平俊之¹, 萩原理加¹, 福永篤史², 酒井将一郎², 新田耕司², 稲澤信二²

ナトリウム二次電池は, 豊富なナトリウム資源量による価格の低廉さやエネルギー密度の高さから, 電力貯蔵用の中・大型二次電池として有望である. これまで我々は性能と安全性を兼ね備えたナトリウム二次電池の開発を目指し, 電解質として難燃性・難揮発性を有するNaFSA-KFSAイオン液体を選定し, Na/NaCrO₂電池が363 Kにおいて安定に作動することを報告した. しかし, 金属ナトリウム負極は, デンドライト析出の可能性など安全性に対する懸念があるため, より安定作動が可能, かつ比較的高いエネルギー密度が期待できるスズ負極に着目し, その充放電特性向上に取り組んできた. 本研究においては, 集電体に銅を用いたスズ薄膜負極に対し, 充放電前にアニーリング処理を施しSn-Cu合金を形成させることで高い容量保持率を得ることに成功した.

(P80) 電気化学的手法を用いたLi₂S-P₂S₅系固体電解質/Li合金電極界面におけるLi溶解析出反応の解析

(¹阪府大院工, ²JST-ALCA) ○惟高直人^{1,2}, 樋口栄次¹, 知久昌信^{1,2}, 井上博史¹

Li₂S-P₂S₅系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池は, 高い安全性とリチウムイオン導電性を持つことから実用化が期待されているが, 電極と電解質の固体同士での界面形成が困難であることが課題となっている. 本研究では, 以前に微小リチウム金属電極と固体電解質界面での電気化学的なLi溶解析出反応について有機電解液との詳細な比較を行った. 本研究では, 高容量で安全な負極材料として, 複数の金属(In, Al, Sn)とLiの合金を用い, これらとLi₂S-P₂S₅系固体電解質の界面における電気化学的なLi溶解析出反応の活性化エネルギー(E_a)を求め, これを比較することで合金負極の全固体リチウム二次電池への適用可能性を検討した. その結果, InやAl電極は金属Li電極とほぼ同様のE_a(36~39 kJ mol⁻¹)を示すが, Sn電極は高いE_a(70 kJ mol⁻¹)を示していた. このような結果は, Sn中でのLiの拡散がInやAl中での場合よりも遅く, 合金化の過程の律速段階となっていることに関連があることが考えられる.

(P81) 硫化物系固体電解質／正極界面における電荷移動反応の微小電極による速度論的解析

(¹ 阪府大院工, ² JST-ALCA) ○辻脇 亘^{1,2}, 樋口栄次¹, 知久昌信^{1,2}, 井上博史¹

全固体型リチウムイオン二次電池の普及のために、固体電解質／電極界面における電荷移動反応の知見を得ることは非常に重要である。我々は以前に、微小電極を用いて硫化物系固体電解質／金属リチウム負極界面の電荷移動反応を解析している。本講演では、正極活物質であるLiCoO₂の電荷移動反応を電位ステップ法と微小分極法により解析し、従来の有機電解液と比較した。LiCoO₂粉末をNi微小電極上に圧着し、それを固体電解質ペレット上に押し付けることで微小な界面を持つ2極式セルを構築した。2種類の電気化学測定から算出した交換電流のArrheniusプロットから、LiCoO₂の電荷移動反応に伴う活性化エネルギーは48 kJ mol⁻¹となった。固体電解質と従来の有機電解液の2種類の電解質に対して、正極と負極の両方を含む電池系全体で各活性化エネルギーを比較した。

(P82) 高ナトリウムイオン伝導性 94Na₃PS₄・6Na₄Si₄ ガラスセラミック電解質を用いた全固体電池の作製

(阪府大院工) ○谷端直人, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘

Na₃PS₄ ガラスセラミックスは高いナトリウムイオン伝導性を有し、その粉末をセパレータ層と正極層に使用したバルク型全固体ナトリウム二次電池は、常温において充放電が可能である。Na₃PS₄ ガラスセラミックスに6 mol% Na₄Si₄を添加した94Na₃PS₄・6Na₄Si₄ ガラスセラミックは室温において、より高い導電率 (7.4×10⁻⁴ S cm⁻¹)を示す。このガラスセラミックスを固体電解質に用いた全固体電池は、充放電が可能であり、Na₃PS₄ ガラスセラミックスを用いた全固体電池よりも、高レートで作動した。これらのセルの交流インピーダンス測定の結果から、94Na₃PS₄・6Na₄Si₄ ガラスセラミックを適用することによって、セパレータ層の抵抗および正極層由来の抵抗が減少していることが分かった。

(P83) Mg²⁺イオン伝導性 MgS-P₂S₅-MgI₂系ガラス電解質の作製と評価

(阪府大院工) ○山中智博, 山内章裕, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘

マグネシウム二次電池は豊富なマグネシウム資源と高いエネルギー密度を有することから低コストの次世代電池として期待されている。これまで報告されているマグネシウム二次電池用有機電解液は安全性・信頼性に課題があり、電解質の固体化は二次電池の安全性・信頼性向上に大きく寄与する。室温から中温(~300 °C)領域において高いマグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質の開発は全固体マグネシウム二次電池実現に向けて重要である。しかし2価カチオンであるマグネシウムイオンは対アニオンとの静電相互作用が大きいので、1価カチオン伝導体と比べて高い導電率を示す固体電解質の開発は困難である。本研究では、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法によって60MgS・40P₂S₅(mol%)ガラスを作製した。さらに60MgS・40P₂S₅(mol%)ガラスにMgI₂を加えたMgS-P₂S₅-MgI₂系ガラス電解質を作製し、それを結晶化することで得られるガラスセラミック電解質の導電率や構造解析の結果について報告する。

(P84) LiTFSA-CsTFSA 二元系溶融塩を用いた中温作動型リチウム二次電池

(京大院エネ科) ○松井琢哉, 野平俊之, 萩原理加

現在、リチウム二次電池は室温作動型が主流であるが、中温(373-523 K)作動型の二次電池にも油井掘削分野等でニーズがある。しかし、現在実用化されているリチウム二次電池は、可燃性・揮発性を有する有機溶媒を使用するため、中温作動は不可能である。そこで、我々は、不燃性・不揮発性・中温作動可能という特徴を有する、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド塩(TFSA 塩)の溶融塩に着目した。すでに、Li/(Li,K,Cs)TFSA/LiFePO₄電池が423 Kで安定に作動することを報告した。本研究では、電池の作動温度域の拡大をめざし、より液相温度領域の広い(Li,Cs)TFSA 二元系溶融塩に着目した。今回は、この二元系溶融塩のイオン導電率、粘性率、電気化学窓などの物性と、リチウム析出溶解効率の試験結果およびLi/(Li,Cs)TFSA/LiFePO₄電池の充放電試験結果を中心に報告する。