# 有機電解液を用いた フッ化物イオンシャ トル二次電池の開発

Developments of Fluoride Shuttle Battery using Organic Electrolyte Key-words : Fluoride, Shuttle battery, Rechargeable battery, Bismuth fluoride, Lead fluoride, Dfluorination/Fluorination

# 湊 丈俊・小西 宏明・ Asuman CELIK KUCUK・ 安部 武志・小久見 善八

Taketoshi MINATO<sup>\*1</sup>, Hiroaki KONISHI<sup>\*2</sup>, Asuman CELIK KUCUK<sup>\*1</sup>, Takeshi ABE<sup>\*1</sup> and Zempachi OGUMI<sup>\*1</sup> (<sup>\*1</sup>Kyoto University, <sup>\*2</sup>Hitachi Ltd.)

## 1. はじめに

我々の住むこの世界は原子分子から構成され,運動 (移動),熱,光,電気,反応等のエネルギーが生み出 されている.これらのエネルギーを理解し,制御して いくことは,我々の生活を便利にするだけでなく,深 みや豊かさを与えてくれる.2011年3月11日に我々 が経験した東日本大震災は,そのエネルギーに関する 技術のあるべき姿を再考するきっかけとなり,現在, エネルギーの理解と制御に関わる研究は最も注目され るトピックスの一つとなっている.多くのエネルギー 技術の中で二次電池を用いてエネルギーを蓄積し,利 用する時,場所,そして量を制御する技術は,多様性 を有する社会を築く基盤となり得ることから,その持 続的な発展が強く望まれている.

二次電池の中で、リチウムイオン二次電池は現在最 も広く利用されている<sup>1)~3)</sup>.これまでリチウムイオ ン二次電池は電子機器等を中心に利用されてきたが、 電気自動車や再生可能エネルギーの貯蔵等二次電池を 使用する対象が拡大するにつれて、求められる性能も 高くなっている.そこで、リチウムイオン二次電池の 性能を超える新しい二次電池の開発が期待されている.

このような現状の中,筆者らの研究グループは,社 会の要請に応えるべく新しい電池系として「フッ化物 イオンシャトル二次電池」(図1に野村康生氏(http:// yasuonomura.com/)によって描かれたフッ化物イオ ンシャトル二次電池の概念を表現する作品を示す.) の開発を進めている.フッ化物イオンシャトル二次電 池は、フッ化物イオンの電解質中でのシャトル現象に よって、金属フッ化物/金属電極の脱フッ化・フッ化 反応を進行させ起電力を得る.筆者らは室温でのイオ ン伝導や電極との界面接合状態に優れている有機溶媒 を用いた電解質(有機電解液)を用いたフッ化物イオ ンシャトル二次電池に注目し、その開発を進めてきた. 本稿では、フッ化物シャトルイオン二次電池の動作原 理,これまでの背景,経緯、そして近年の開発状況等 について紹介したい.

#### 2. 原理と特徴

フッ化物イオンシャトル二次電池(図2)は、放電時に正極において脱フッ化反応、負極においてフッ化反応を進行することで、起電力を得る.化学式では、

正極:	$MF_x + xe$	$\rightarrow$ M <sup>0</sup> + xF <sup>-</sup>	式(1)
	0		

負極: $M'^0 + xF^- \rightarrow M'F_x + xe^-$ 式(2)

(M は金属, M' は M とは異なる金属を意味する.) と表現される. 正極での脱フッ化反応と負極でのフッ 化反応のエネルギー差から起電力が得られる. また,



図1 フッ化物イオンシャトル二次電池の概念から創られた野村康生 氏(芸術家)の作品(Copyright © Yasuo NOMURA. All rights reserved.). 金属フッ化物(フッ化ビスマス)から脱フッ化反応 しながら金属化することで、電流が流れる. 筆者らが明らかに した概念が芸術家の手法で顕在化された.

充電時には、逆反応である 正極: M<sup>0</sup>+xF<sup>-</sup>→ MF<sub>x</sub>+xe<sup>-</sup> 式(3) 負極: MF<sub>x</sub>+xe<sup>-</sup>→ M<sup>0</sup>+xF<sup>-</sup> 式(4) が進行する.

このフッ化物イオンシャトル二次電池には、以下に 示す特徴があり、極めて高い理論エネルギー密度を有 する.まず、電極中で多価の酸化還元反応を進行させ ることができれば、高いエネルギー密度を得ることが できる、これまで Mg<sup>2+</sup> や Al<sup>3+</sup> 等の多価イオンをキャ リアイオンとして用いることで多価の酸化還元反応を 実現する研究が進められてきた4)~7).しかし、多価 イオンを利用する電池系には電極内での拡散等で大き な障壁があり、実用的な条件で高いエネルギー密度を 得るには課題がある<sup>8),9)</sup>.ここで,多くの金属フッ化 物は、一つの多価金属イオンに複数のフッ化物イオン が配位した構造を持っていることに注目する.もし, 金属フッ化物中のフッ化物イオンを移動させることが できれば、一価のアニオンであるフッ化物イオンをキャ リアイオンとしながら、電極中では、多価の酸化還元 反応が実現できることになる、これがフッ化物イオン シャトル二次電池の大きな利点である.

また、フッ化物イオンシャトル二次電池は、放電(式 (1)、式(2))・充電(式(3)、式(4))反応において、 活物質はキャリアイオンとなるフッ化物イオンを除く と単一の元素で構成されるため、高いエネルギー密度 が得られる. さらに、フッ化物材料は多様性に富 む<sup>10)</sup>ため、活物質に豊富な選択性があり、電池系の 設計によって高エネルギー密度を達成できる.

以上の点から、フッ化物イオンシャトル二次電池は 高エネルギー密度を有する電池となる。例えば、材料 のみでは 2500 Wh kg<sup>-1</sup>以上の重量エネルギー密度を 見積もることができる<sup>110</sup>.この値は、現行のリチウ ムイオン二次電池で使用している材料から求めた理論 値に比べて6倍以上のエネルギー密度となる<sup>110</sup>.し たがって、フッ化物イオンシャトル二次電池は、既存 のエネルギー技術に大きな発展をもたらす可能性を持っ ている.



図2 フッ化物イオンシャトル二次電池の稼動原理図. M は金属元素, M'はMとは異なる金属元素を示してい る.紫丸は金属イオン,水色丸はフッ化物イオン,黄 色丸は紫丸とは異なる金属原子,灰色部分は電解質を 示している.電解質中をフッ化物イオンがシャトルし ている様子を示している(カラー図はWeb版を参照).

## 3. フッ化物イオンシャトル二次電池用の有機 電解液の開発

フッ化物イオンをキャリアイオンに用いた蓄電池は, 2011年に固体電解質を用いた学術論文の報告がある<sup>12)</sup>.フッ化物イオンを伝導する固体電解質は古く から研究されており,1970年代から論文報告が増え ている<sup>13)</sup>.固体電解質は安定性に優れているが,室 温でのイオン伝導度や電極との接触状態が十分でない こと等が要因となり,室温では十分な性能(容量,サ イクル特性等)が得られていなかった.

筆者らは、これらの問題を克服するために、有機溶 媒から調製した電解液(有機電解液)を用いたフッ化 物イオンシャトル電池の開発を始めた。既に多くの材 料が報告されていた固体電解質とは異なり、脱フッ化・ フッ化反応を進行する有機電解液は報告されていなかっ た、フッ化物イオンを伝導し、可逆的に電極の脱フッ 化・フッ化反応を進行させる性能を持つ有機電解液を 開発するために、フッ化物塩を有機溶媒に溶解させる 試みを行ったが、検討の結果、一般に無機フッ化物塩は 有機溶媒に難溶であることがわかった<sup>14)</sup>.また、有機 フッ化物塩は有機溶媒に溶解するが、安定性に問題が あった. そこで、筆者らはフッ化物イオンと配位する 性能を持つアニオンアクセプターを電解液に添加する ことでフッ化物塩の溶解度を向上させることを考案し た、しかし、アニオンアクセプターとフッ化物イオン の相互作用が強すぎると、電解液中のフッ化物イオン が電極に移動してフッ化することが困難となる.また, 相互作用が弱すぎるとフッ化物塩の溶解度が十分では なくなる、そのため、適切な相互作用を有するアニオ ンアクセプターを探索する必要があった. 第一原理計 算を用いて候補となる材料のフッ化物イオンとの相互 作用を検討した結果, fluorobis (2,4,6-trimethylphenyl) borane (FBTMPhB: 図3) 等のホウ素を含んだ化合物 が約 300 kI mol<sup>-1</sup>のフッ化物イオンの吸着エネルギーを 示し、フッ化物イオンシャトル二次電池の電解液の添加 物に使用できることが示唆された<sup>14)</sup>. そこで、有機溶媒 として比較的安定性に優れた bis [2-(2-methoxyethoxy) ethyl]ether (略称テトラグライム)<sup>15)</sup> に FBTMPhB を 0.5 mol dm<sup>-3</sup> 加えながら、フッ化物塩である CsF を溶



 図3 第一原理計算で最適化したフッ化物イオンを配位した fluorobis(2,4,6-trimethylphenyl)borane (FBTMPhB) の分子構造. 灰丸は炭素,白丸は水素,水色丸はフッ 素,桃色はホウ素を示している(Reprinted from Ref. 14.)(カラー図は Web 版を参照). 解させてみると,溶解度が FBTMPhB を加えない場 合に比べて約3桁向上することがわかった<sup>14)</sup>.イオ ン伝導度,安定性等が十分であることも確認し,有機 電解液を調製することができた.

### 4. 有機電解液による脱フッ化・フッ化反応の 実証

次に、調製した有機電解液が電極の脱フッ化・フッ 化反応を進行させることができるか検討を始めた.こ こで用いた電極は、フッ化ビスマス(BiF<sub>3</sub>)を活物質 として, 導電剤, 結着剤等で調製した合剤電極である. この電極そのものの反応については、リチウムイオン 二次電池の電解液を用いて事前に検討し、可逆な反応 性を有することを確認していた<sup>16)~18)</sup>.この電極を用 いて、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \mathcal{O} \text{ FBTMPhB } \ge 0.45 \text{ mol dm}^{-3} \mathcal{O}$ CsF をテトラグライムに溶解して調製した有機電解 液中で定電流放電反応(定電流での還元反応)を進行 させた. すると, BiF<sub>3</sub>の理論容量(302 mAh g<sup>-1</sup>)と ほぼ同程度の容量(312 mAh g<sup>-1</sup>)が得られ, 脱フッ 化反応が進行した可能性が示された(図4(a)赤線). さらに, 定電流充電反応(定電流での酸化反応)を進 行させると、218 mAh g<sup>-1</sup>の容量が得られた(図4(a) 赤線). 放電と充電の容量が異なるが、少なくとも 70%の容量が可逆的に得られることがわかった.X線 回折 (XRD) を用いて、活物質の結晶構造の変化を 解析した結果,放電反応後にBiF。がビスマス(Bi) に変化し、充電反応後に BiF3 が生成していることが 確認された(図4(b)).この結果は有機電解液中での 電極の脱フッ化・フッ化反応が初めて達成されたこと



図4 有機電解液を用いた BiF<sub>3</sub> 電極の脱フッ化、フッ化反応の実証.(a) 定電流充放電曲線.赤線が CsF,FBTMPhB,テトラグライムから調製した電解液を用いた場合に得られた曲線である.(b) XRD による電極の結晶構造解析.下から、Pristine(放電前),Semidischarged(満放電の半分の容量を放電した後),Fully discharged(満放電後),Fully charged(満充電後)の電極から得られた X線回折パターン.白丸は orthorhombic 相 BiF<sub>3</sub>,黒三角は rhombohedral 相Bi,白四角は hexagonal 相 BiF<sub>3</sub>の結晶構造に起因する回折ピークである.この結果から,放電前は BiF<sub>3</sub>のみが存在するが,放電後に Bi と変化し,充電後に大部分が BiF<sub>3</sub> に変化することがわかった(Reprinted from Ref. 14.).

を裏付けるものである<sup>14)</sup>.

#### 5. 電極反応の改善

電極の脱フッ化・フッ化反応は達成できたが、この 電解液中では、放電と充電を繰り返すことによって容 量が大きく減少してしまうという問題があった<sup>14)</sup>. 筆者らは、この容量減少が、活物質の電解液への溶出 に由来している可能性を考えた。使用した電解液には、 CsFの溶解度を向上させるために CsF よりもやや過 剰なモル濃度(約1.1倍)でFBTMPhBを添加して いた.過剰な FBTMPhB がフッ化物イオンと強く相 互作用する可能性があり、活物質である BiF<sub>3</sub>の溶出 を進行させている恐れがあった。そこで、1回目の放 電反応後の電解液中に存在する Bi 量を原子吸光法で 定量したところ、電極中の 38%の BiF<sub>3</sub>が溶出してい ることがわかった<sup>14)</sup>.この溶出を抑制するために、 支持塩である CsF を飽和濃度になるまで電解液に添 加し、活物質との相互作用を減少させることを試みた。

図5(a)は、CsFを飽和濃度まで添加した電解液を 用いて得られた充放電曲線である<sup>19)</sup>.1回目の放電反 応では212 mAh g<sup>-1</sup>の容量が得られ,充電反応では 95 mAh g<sup>-1</sup>の容量が得られた(図5(a)黒線).2回目 の放電,充電反応では1回目の容量の69%,109%の 容量が得られ、これは電解液を改良する前の容量変化 (37,53%)に比べて明らかな改善を示した.X線光電 子分光法(XPS)を用いて、BiF<sub>3</sub>の脱フッ化、フッ化 反応の進行も確認された(図5(b)).原子吸光法で放 電反応後のBi 溶出量を定了すると、電極中から溶出し た BiF<sub>3</sub> は 0.04%となり、明らかに BiF<sub>3</sub>の溶出が抑制 されていることが確認できた.以上のことから、電解



図5 改良した有機電解液を用いたBiF<sub>3</sub>電極で得られた(a) 定電流充放電曲線,(b)X線光電子分光法による電 極中のBi4f領域の電子状態解析.下から,Pristine (放電前),Partially discharged (満放電の半分の容量 を放電した後),Fully discharged (満放電後),Fully charged (満充電後)の電極から得られたスペクトル. Pristine ではBiF<sub>3</sub>に由来するBi<sup>3+</sup>のピーク (160.5, 165.8 eV)が存在するが,Partially discharged や Fully discharged ではBi<sup>0</sup>に由来するピーク (156.9, 162.2 eV)が検出され,さらに,Fully charged には Bi<sup>3+</sup>に由来するピーク (160.5, 165.8 eV)が確認され た (Reprinted by permission from Springer Nature, Ref. 19, 2018, doi.org/10.1007/s10800-018-1241-z).



図6 (a)BiF<sub>3</sub>, (b)アセチレンブラックとの密着処理を施した BiF<sub>3</sub>のSEM 二次電子像 (Reprinted with permission from Ref. 20. 2019, Elsevier.).

液中のアニオンアクセプターの効果を制御することで 電極反応を向上させることができることがわかった<sup>19)</sup>. また、電解液のみならず電極も改良を進めた、フッ 化物イオンシャトル二次電池で用いる活物質には電子 伝導が求められるが、BiF。は電子伝導度が低く脱フッ 化・フッ化反応を阻害している可能性があった. そこ で、高い電子伝導性を持つアセチレンブラックを BiF<sub>3</sub>と強く密着させることで電子伝導性を高め、電 極の反応性を向上させる検証を行った。アセチレンブ ラックの密着処理を行わない BiF<sub>3</sub>(図6(a))で調製 した電極と行った BiF<sub>3</sub>(図 6(b))を用いて調製した 電極でそれぞれ得られた充放電曲線を比較すると,ア セチレンブラックとの密着処理を行うことで得られる 容量が2倍以上になることがわかった<sup>20)</sup>.放射光を 用いた X 線吸収分光法(XAS)等から,脱フッ化・フッ 化反応が進行していることも確認され、電子伝導性を 持った材料との密着が電極反応性を高めることを実証 した<sup>20)</sup>.

#### 6. 電極・電解質の開発状況

上記では、活物質として BiF<sub>3</sub> が脱フッ化・フッ化反応を進行させることを示した。BiF<sub>3</sub>のみならず、PbF<sub>2</sub>が活物質として有機電解液中で脱フッ化・フッ化反応を進行させることができることがわかった<sup>21)~23)</sup>. PbF<sub>2</sub>は、高い反応性、繰り返し反応性を示すため、反応機構の解析、電解液開発の初期検討材料等に有用であると考えられる.

また,筆者らが開発しているフッ化物イオンシャトル 二次電池用の有機電解液では,アニオンアクセプターが 重要な役割を果たしている.これまで FBTMPhB に加え て,triphenylborane<sup>23),24)</sup>やtriphenylboroxine<sup>22),24)~26)</sup> が有効なアニオンアクセプターとして機能し,脱フッ 化・フッ化反応を進行させることが可能であることを 見いだしている.支持塩とのモル比率が活物質との反



図7 半放電した活物質の SEM(a)反射電子像とエネルギー 分散型 X 線分光法で得られた(b)BiMa<sub>1</sub>, (c)F-Ka<sub>12</sub> のマッピング像. 粒子の外側が Bi, 内側が BiF<sub>3</sub>で構 成されており, 脱フッ化反応が粒子の外側から進行す ることを示している(Reprinted with permission from Ref. 25. Copyright 2019 American Chemical Society).

応性に与える効果は、これらのアニオンアクセプター でも観察された<sup>25)</sup>ことから、一般性を持った事実であ ることがわかった. また, lithiumbis(oxalato)borate も電解液の添加物として、CsFの溶解度を向上し、脱 フッ化・フッ化反応を促進することがわかっている<sup>26)</sup>. 筆者らはこれまで、無機フッ化物塩をアニオンアク セプターを用いて有機溶媒に溶かして調製した電解液 を用いてきたが、Davis らは有機フッ化物塩である neopentyl-substitutedalkylammonium & bis(2,2,2trifluoroethvl)ether に溶解させた電解液で、金属電極 の脱フッ化・フッ化反応が可能となることを報告して いる<sup>27)</sup>. また, イオン液体である N,N,N-trimethyl-Npropylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl) amide & 1-methyl-1-propylpiperidinium fluoride &溶解させることで調製した電解液を用いた脱フッ化・ フッ化反応も可能である<sup>28)</sup>. 充放電の繰り返し使用 はできないものの、ポリマーを用いた脱フッ化反応も 報告されている<sup>29)</sup>. 今後多様な電解液が開発される と考えられる.

有機電解液中の電極の反応機構については, XRD<sup>14),20),21)</sup>, XPS<sup>19),22)~25)</sup>, XAS<sup>22)</sup>等に加えて,走 査型電子顕微鏡<sup>14),25)</sup>(図7), ラマン分光法<sup>26),30),31)</sup> 等による解析が行われている.これらの結果から,ア ニオンアクセプターが反応機構に大きな影響を与えて いると考えられる.ただし,フッ化物イオンシャトル 二次電池の反応機構について不明な点が多く残ってお り, 今後, *in-situ* 測定等さまざまな手法を用いた解 析が発展すると期待される.

また、固体電解質を用いた金属電極の脱フッ化・フッ 化反応については、引き続き充放電速度、容量、繰り 返し利用等に問題はあるが、室温でのイオン伝導が向 上し、室温でも脱フッ化・フッ化反応が可能になった という報告も現れてきた<sup>32),33)</sup>. 今後、電解質や電極 の改良等により、固体電解質を用いたフッ化物イオン シャトル二次電池が発展する可能性がある.

#### 7. まとめ

以上のように、有機電解液中のフッ化物イオンのシャトル現象を用いて駆動し、高エネルギー密度を有する フッ化物イオンシャトル二次電池中の電極の脱フッ化、 フッ化反応を確立した、フッ化物イオンのシャトル現 象を用いた電池は、近年高く注目されており、筆者ら のグループ以外にも海外のグループを中心にさまざま な論文報告が増えている<sup>11),12),27),29),32),33)</sup>. 今後研究 が発展することで、電気自動車、再生可能エネルギー の貯蔵等への実用が進展していくと考えられる.

謝辞 本研究成果は、(国研)新エネルギー・産業技術総合 開発機構(NEDO)革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING) および革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)で得 られたものである.また、フッ化物イオンシャトル二次電池の 概念を表現する作品(図1)を制作していただいた野村康生氏、 当該制作にあたり、ご協力いただいた佐近利幸氏、野村奈津子 氏に謝意を示す.

#### 文 献

- G.-A. Nazari and G. Pistoia, "Lithium Batteries", Springer (2003).
- B. Scrosati, K. M. Abram, W. Schalkwijk and J. Hassoum, "Lithium Batteries", Wiley-VCH (2013).
- 3) T. Minato and T. Abe, Prog. Surf. Sci., 92, 240-280 (2017).
- D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi, *Nature*, 407, 724–727 (2000).
- 5) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.-D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama and Y. Uchimoto, *Sci. Rep.*, 4, 5622 (2014).
- N. Jayaprakash, S. K. Das and L. A. Archer, *Chem. Commun.*, 47, 12610–12612 (2011).
- 7) M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang and H. Dai, *Nature*, 520, 325 (2015).
- 8) A. Yamada, Electrochemistry, 82, 169-174 (2014).
- 9) 吉本信子, 森田昌行, 表面技術, 62, 211 (2011).
- Inorganic Crystal Structure Database のデータベースに 登録されている 2019 年 6 月時点でのフッ素を含む化合物 は 9876 個(同じ組成のデータを含む)である.
- F. Gschwind, G. Rodriguez Garcia, D. J. S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner and N. Gormann, *Journal of Fluorine Chemistry*, 182, 76–90 (2016).
- M. A. Reddy and M. Fichtner, J. Mater. Chem., 21, 17059 (2011).
- N. I. Sorokin and B. P. Sobolev, *Crystallography Rep.*, 52, 842–863 (2007).
- 14) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc., 164, A3702A3708 (2017).
- 15) T. Minato, Y. Araki, K. Umeda, T. Yamanaka, K.-i.

Okazaki, H. Onishi, T. Abe and Z. Ogumi, J. Chem. Phys., 147, 124701 (2017).

- 16) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, J. Electroanal. Chem., 806, 82–87 (2017).
- 17) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, *Chemistry Select*, 2, 6399–6406 (2017).
- 18) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, *Chemistry Select*, 2, 3504–3510 (2017).
- H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, J. Appl. Electrochem., 48, 1205–1211 (2018).
- 20) H. Konishi, A. C. Kucuk, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, J. Electroanal. Chem., 839, 173–176 (2019).
- H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, J. Electroanal. Chem., 826, 60–64 (2018).
- 22) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, *Mater. Chem. Phys.*, **226**, 1–5 (2019).
- 23) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, *Chemistry Select*, 4, 5984–5987 (2019).
- 24) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, *Chemistry Letters*, 47, 1346–1349 (2018).
- 25) H. Konishi, T. Minato, T. Abe and Z. Ogumi, J. Phys. Chem. C, 123, 10246–10252 (2019).
- 26) A. C. Kucuk, T. Minato, T. Yamanaka and T. Abe, J. Mater. Chem. A, 7, 8559–8567 (2019).
- 27) V. K. Davis, C. M. Bates, K. Omichi, B. M. Savoie, N. Momčilović, Q. Xu, W. J. Wolf, M. A. Webb, K. J. Billings, N. H. Chou, S. Alayoglu, R. K. McKenney, I. M. Darolles, N. G. Mair, A. Hightower, D. Rosenberg, M. Ahmed, C. J. Brooks, T. F. Miller, R. H. Grubbs and S. C. Jones, *Science*, 362, 1144–1148 (2018).
- 28) K. Okazaki, Y. Uchimoto, T. Abe and Z. Ogumi, ACS Energy Lett., 2, 1460–1464 (2017).
- 29) F. Gschwind, Z. Zhao-Karger and M. Fichtner, J. Mater. Chem. A, 2, 13746 (2014).
- T. Yamanaka, H. Nakamoto, T. Abe, K. Nishio and Z. Ogumi, ACS Appl. Energy Mater., 25, 30923097 (2019).
- T. Yamanaka, T. Abe, K. Nishio and Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc., 166, A635A640 (2019).
- 32) I. Mohammad, R. Witter, M. Fichtner and M. A. Reddy, ACS Appl. Mater. Interf., 1, 4766 (2018).
- 33) I. Mohammad, R. Witter, M. Fichtner and M. A. Reddy, ACS Appl. Ener. Mater., 1, 4766 (2019).

#### 筆者紹介

湊 丈俊 (みなと たけとし)

京都大学産官学連携本部特定准教授. [連絡先] 〒 615-8530 京都府京都市西京区京都大学桂 E-mail:minato.taketoshi.5x@kyoto-u.ac.jp

小西 宏明(こにし ひろあき)
(株)日立製作所電動機材料研究部研究員.
[連絡先] 〒 319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1
E-mail: hiroaki.konishi.yj@hitachi.com

**Asuman CELIK KUCUK** (アスマン セリック クチュク) 京都大学産官学連携本部研究員.

[連絡先] 〒 615-8530 京都府京都市西京区京都大学桂 E-mail:celikkucuk.asuman.3a@kyoto-u.ac.jp

安部 武志 (あべ たけし)

京都大学大学院地球環境学堂教授. [連絡先] 〒 615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂 E-mail: abe@elech.kuic.kyoto-u.ac.jp

小久見 善八(おぐみ ぜんぱち)
京都大学産官学連携本部特任教授.
[連絡先] 〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

- E-mail: ogumi@scl.kyoto-u.ac.jp
- E-mail · ogumesci.kyoto-u.a