

Academic Program [Poster] | 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry : Poster

📅 Wed. Mar 26, 2025 10:00 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 1:00 AM - 2:30 AM UTC 🏢 Poster
Site A(4001, Bldg. 4, Area 4 [B1F])

[[PA]-1am] 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-01]

Synthesis of Single-Nanometer-Scale Metal Oxide Nanoparticles Using Pyrrolidone Derivatives for Photovoltaic Applications

○Daisuke Takemoto¹, Wingki Mey Hendra¹, Naohide Nagaya¹, Kazuhiro Manseki¹ (1. Gifu University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-02]

Two-step chemical bath deposition of titanium dioxide thin-films for perovskite solar cells

○Ryoma Yasuda¹, Naohide Nagaya¹, Kazuhiro Manseki¹ (1. Gifu University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-03]

Advantages of Introducing a TiO₂ Thin-Film Prepared by the CBD Process in PEDOT-Based Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells

○Sota Miyagawa¹, Satoka Wada¹, Mei Matsui¹, Kazuhiro Manseki¹ (1. Gifu University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-04]

Investigation of the Impact of Composition and Preparation Methods on the Photocatalytic Properties of Multi-Component Metal Oxides

○Hanzo Tsubota¹, Andrei Jitianu², Wai Kian Tan¹, Hiroyuki Muto¹, Atsunori Matsuda¹, Go Kawamura¹ (1. Toyohashi University of Technology, 2. City University of New York)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-05]

“Domino-Decomposition Design” Strategy: Tailoring the Solid Electrolyte Interphase (SEI) through Chemical Modification of Ionic Liquids

○Haruchi Sakurai¹, Akihito Imanishi¹, Ken-ichi Fukui¹, Shinji Kondou¹ (1. University of Osaka)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-06]

Dopant-Free Spiro-Type Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells

○Nobuko Onozawa-Komatsuzaki¹, Daisuke Tsuchiya², Shinichi Inoue², Atsushi Kogo¹, Takurou N. Murakami¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Nippon Fine Chemical Co., Ltd.)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-07]

Lithium Extraction from Lithium Titanium Oxide with Spinel Structure in Oxidizing Aqueous Solutions

○Hana Inoue¹, Kingo Ariyoshi² (1. Osaka City University, 2. Osaka Metropolitan University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1am-08]

Battery Performance of Novel Sulfur Copolymers for Suppressing Sulfur Dissolution in Lithium-Sulfur Batteries○Ryo Matushima¹, Katsuhiro Wakamatsu¹, Hirofumi Yoshikawa¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PA]-1am-09]

Investigation on Solvation of Redox Species toward Development of High Performance Thermo-electrochemical Cells○Riku Hosokawa¹, Shunsuke Okata¹, Katsuhiro Wakamatsu¹, Hirofumi Yoshikawa¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PA]-1am-10]

Effects of carbon and metal electrode species on electrochemical generation of hydrogen peroxide from oxygen○Yosuke Ishida¹, Hikaru Kinoshita¹, Kojiro Fuku² (1. Grad. Sci. Eng., Kansai Univ., 2. Fac. Env. Urban Eng., Kansai Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1am-11]

Development of High-Voltage Redox Electrode Materials by Using Porous Organic Frameworks Including Tetraoxapentacene Units○Hosei Oshima¹, Naoki Kobayashi¹, Tomohiro Miyaji¹, Katsuhiro Wakamatsu¹, Hirofumi Yoshikawa¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PA]-1am-12]

Modification of a Lithium Anode for Improving Cycle Stability in a Lithium-Sulfur Secondary Battery○Yune Shingaki¹, Yota Okuno^{1,2}, Yukiko Matsui², Minako Deguchi², Masashi Ishikawa^{1,2}, Yasuhiko Iwasaki^{1,2} (1. Fac. of Chem., Mater. and Bioeng., Kansai Univ., 2. ORDIST, Kansai Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1am-13]

Improvement in methanol production by CO electroreduction using cobalt phthalocyanine/CNT catalysts owing to hydrophobization with silane coupling agents○Masahito Shiozawa¹, Yuna Takeno¹, Ryo Hishinuma¹, Tsuyoshi Hamaguchi¹ (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

◆ Japanese

[[PA]-1am-14]

Tin halide perovskite photoactive materials and thin films prepared from aqueous solutions under ambient air○Koji Yokoyama¹, Minori Kondo¹, Ryoma Shishido¹, Shun Yokoyama¹, Hideyuki Takahashi¹ (1. Tohoku Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1am-15]

Investigation of Fabrication Condition of Titanium Oxide/Silver Nanoparticle/ITO-Type Plasmonic Photocathode○Kouki Hirano¹, Nozomi Yamamoto¹, Hiroyasu Nishi¹ (1. University of Toyama)

◆ Japanese

[[PA]-1am-16]

Synthesis of 4,8-diaminobenzodithiophene-based soluble n-type organic semiconductors and application to organic photovoltaics

○Masato Uto¹, Tetsuya Senga², Seihou Jinnai³, Yutaka Ie³, Suguru Higashida⁴ (1. Osaka Metropolitan University College of Technology, Advanced Course, Department of Applied Chemistry, 2. Osaka Metropolitan University College of Technology, Environmental and Materials Chemistry Course, 3. SANKEN, Osaka University, 4. Osaka Metropolitan University College of Technology, Electronics Course)

◆ Japanese

[[PA]-1am-17]

Study of the photoanodic oxidation of chloride ion in sea water with organic p-n bilayer

○Shun Ito¹, Toshiyuki Abe¹ (1. Hiroshima University)

◆ Japanese

[[PA]-1am-18]

Studies on carrier transport properties of organic thin film solar cells by impedance spectroscopy

○Azusa Miwa¹, Naohiro Takahashi¹, Tomoki Nishiyama¹, Syota Fuji¹, Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹ (1. Kindai University)

◆ Japanese

[[PA]-1am-19]

Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells Supporting Metal Nanoparticles.

○Kensei Kimata¹, Morio Nagata¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

[[PA]-1am-20]

Performance Evaluation of Transparent Perovskite Solar Cell Using MAPbCl₃

○Jaeyong Lee¹, MORIO NAGATA¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

[[PA]-1am-21]

Charge-discharge performance of lithium-ion battery containing phosphovanadate glass as cathode active material and its impurity-addition effect

○Koki Hayashida¹, Hiroki Minegoshi¹, Shiina Nakata¹, Tetsuaki Nishida², Nobuto Oka¹ (1. Kindai University, 2. Environmental Materials Institute)

◆ Japanese

[[PA]-1am-22]

Effect of Cobalt-addition to the air-electrode catalyst composed of vanadate glass

Hiroki Minegoshi¹, Hyuga Nakahara¹, Hikaru Kawakubo¹, Koki Hayashida¹, Tetsuaki Nishida²,
○Nobuto Oka¹ (1. Kindai University, 2. Environmental Materials Institute)

◆ Japanese

[[PA]-1am-23]

Exploration of organic synthesis using solid surfaces as a reaction field

○Rio Shoji¹, Ryojun Toyoda¹, Shinya Takaishi¹, Ryota Sakamoto¹ (1. Tohoku University)

◆ Japanese

[[PA]-1am-24]

Analysis of chemical properties of organic aerosols during long-range transport from Tuoji island, China to Cape Hedo Okinawa, Japan

○Shuzo Hojo¹, nikita Komuta¹, nobuaki Yoshino¹, Michihro Mochida², Wei Chenran², Qianzhe Sun², Akinori Takami³, Kei Sato³, Atsushi Shimizu³, Syuichi Itahashi⁴, Shiro Hatakeyama⁵, Tomoki Nakayama⁶, Mahiro Yamaguchi⁶, Xiayang Yang⁷, Fan Meng⁷, Xuan Chen⁷, Kojiro Shimada¹ (1. University of the Ryukyus, 2. Nagoya University, 3. National Institute for Environmental Studies, 4. kyusyu university, 5. Tokyo University of Agriculture and Technology, 6. Nagasaki university, 7. Chinese Research Academy of Environmental Sciences)

◆ Japanese

[[PA]-1am-25]

The Heterogeneous Autoxidation Reaction of SO₂ and Secondary Organic Aerosol formation resulting from the Increase in Aerosol Acidity during Long-Range Transport

○Nikita Komuta¹, Xiaoyang Yang², Shuzo Hojo¹, Nobuaki Yoshino¹, Michihiro Mochida³, Chenran Wei³, Qianzhe Sun³, Akinori Takami⁴, Kei Sato⁴, Atsushi Shimizu⁴, Syuici Itahashi⁵, Tomoki Nakayama⁶, Masahiro Yamaguchi⁶, Xuan Chen², Shiro Hatakeyama⁷, Fan Meng², Kojiro Shimada¹ (1. University of the Ryukyus, 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 3. Nagoya University, 4. National Institute for Environmental Studies, 5. Kyushu University, 6. Nagasaki University, 7. Tokyo University of Agriculture and Technology)

◆ Japanese

[[PA]-1am-26]

Analysis of volatile organic compounds released from the photodegradation of organic aerosols deposited in forests

○Genki Oho¹, Masahiro Yamaguchi², Kei Satou³, Syuzo Hojo¹, Nikita Komuta¹, Kojiro Shimada¹ (1. University of the Ryukyus, 2. Nagasaki University, 3. National Institute for Environmental Studies)

ピロリドン誘導体を用いるシングルナノサイズ金属酸化物ナノ粒子の合成と太陽電池応用

(岐阜大学¹) ○竹本大祐¹・Wingki Mey Hendra¹・長屋直秀¹・萬関一広¹

Synthesis of Single-Nanometer-Scale Metal Oxide Nanoparticles Using Pyrrolidone Derivatives for Photovoltaic Applications (¹Gifu University)○Daisuke Takemoto,¹ Wingki Mey Hendra,¹ Naohide Nagaya,¹ Kazuhiro Manseki¹

Nanoscale titanium dioxide (TiO₂) and tin oxide (SnO₂) are widely recognized for their critical roles in energy applications, particularly in solar cells and photocatalysts. In the realm of perovskite solar cells (PSCs), the performance of the devices is highly dependent on the thin-film structures that facilitate efficient electron transport. Precise control over the nanostructures of these metal oxide films is therefore essential for optimizing device efficiency. By employing *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) as a structure-directing agent, we successfully synthesized single-nanosized SnO₂ and TiO₂ nanoparticles at low temperatures. Furthermore, we investigated the film formation of these nanoparticles deposited via spin-coating and systematically analyzed the relationship between their nanostructures and PSC performance.

Keywords : Perovskite solar cells; Metal-oxide nanoparticles; Spin-coating

ナノスケールの酸化チタン(TiO₂)や酸化スズ(SnO₂)材料は、太陽電池や光触媒の分野において盛んに研究されている。例えばペロブスカイト太陽電池(PSC)の高性能化においては、電子輸送を担う薄膜構造、電子物性の制御が求められている。本研究では、PSCへの応用展開を目的として、ピロリドン誘導体を用いるシングルナノサイズ金属酸化物の低温合成法に着目した。構造規定剤として*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて、SnO₂[1]とTiO₂ナノ粒子の合成を試みた。スピコート法で成膜した金属酸化物ナノ粒子の成膜法を確立するとともに、ナノ構造と発電機能の関係性について調べ、PSCの電子輸送層としての機能について調べた。

チタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)とNMPを100℃で攪拌後、水を添加し、乾燥処理を行った。得られた粉末のXRDパターン(Fig. 1)から、アナターゼ型のTiO₂の形成を確認した。このTiO₂粒子分散液をスピコート法でFTO基板上に薄膜化し、トリプルカチオン型ハライドペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として応用した結果について報告する。

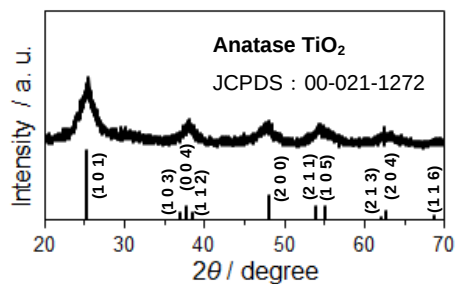


Fig.1 合成したTiO₂試料のXRDパターン(下段はデータベース)

[1] W. M. Hendra, N. Nagaya, Y. Hibi, N. Yoshida, T. Sugiura, S. Vafaei and K. Manseki, *Materials*, **17**, 5095 (2024).

酸化チタン薄膜の二段階化学溶液析出とペロブスカイト太陽電池の構築

(岐阜大学¹) ○安田涼真¹・長屋直秀¹・萬関一広¹

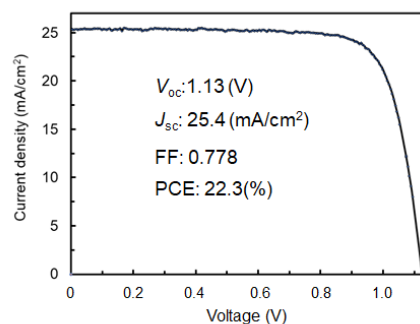
Two-step chemical bath deposition of titanium dioxide thin-films for perovskite solar cells
(¹Gifu university) ○Ryoma Yasuda,¹ Naohide Nagaya,¹ Kazuhiro Manseki¹

Perovskite solar cells (PSCs) have attracted considerable interest as a promising next-generation energy technology. In this study, we developed a chemical bath deposition (CBD) process for fabricating an n-type titanium dioxide thin-film layer using the two step CBD method in a n-i-p type PSC architecture. A novel technique for titanium dioxide formation with different crystal phases via the CBD process was established, emphasizing the optimization of lead halide perovskite solar cell performance.

Keywords : Titanium dioxide, Perovskite solar cells, Chemical bath deposition

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) は次世代のエネルギーソリューション技術として注目されている。本研究では n-i-p 型素子の n 型材料の一つとして酸化チタンを用いる PSC に着目した。スピコート法による溶液塗布では、原子レベルでの材料積層を制御することは困難であるが、これに対し本研究では、チタンオキソクラスター[1]を原料とする化学溶液製膜プロセス (CBD) に着目した。二段階の CBD 法を利用して、結晶型、形態が異なる酸化チタンダブルレイヤーの積層技術を構築した。

PSC の評価には有機-無機ハイブリッド型の鉛ハライドペロブスカイト [$\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.1}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.9}\text{Br}_{0.1} \cdot 0.05\text{PbI}_2$] (MA: メチルアンモニウム, FA: ホルムアミジン) を用いた。ルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンが析出する 2 つの CBD 条件 (反応温度: 60°C および 70°C) を導入することで一例として Fig. 1 に示す I-V カーブが得られた (下層: ルチル型、上層: アナターゼ型の酸化チタンダブルレイヤーの系)。単層の場合よりも顕著に光電変換効率が向上する CBD 法の効果について報告する。



[1] K. Manseki, K. Saka, M. Matsui, S. Vafaei and T. Sugiura, *CrystEngComm*, **19**, 5844-5848 (2017). Fig. 1. 疑似太陽光 (1Sun) 下で得られた I-V カーブの例 (Reverse スキャンで測定)

PEDOT ベース固体型色素増感太陽電池における TiO₂ 膜の CBD プロセス導入効果

(岐阜大学¹) ○宮川 創太¹・和田 諭佳¹・松井 芽以¹・萬関 一広¹

¹Advantages of Introducing a TiO₂ thin-film Prepared by the CBD Process in PEDOT-based Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells (¹*Gifu University*) ○ Sota Miyagawa,¹ Satoka Wada,¹ Mei Matsui,¹ Kazuhiro Manseki¹

Titanium dioxide (TiO₂) materials with controlled nanostructures have received significant attention for their potential in solar energy conversion. Over the years, their versatile applications in photovoltaics, particularly in solid-state dye-sensitized solar cells (ss-DSSCs), have been extensively explored. In this study, we focus on the integration of porous titanium dioxide electrodes with the conducting polymer PEDOT, which functions as a hole transport layer. By utilizing chemical bath deposition to deposit various nanostructured TiO₂ thin films on conductive glass substrates, we demonstrate enhanced light-to-electricity conversion efficiency.

Keywords : *Solid-state dye-sensitized solar cells; Titanium dioxide(TiO₂); Chemical bath deposition*

ナノ構造を制御した酸化チタン材料は、太陽光エネルギー変換の研究分野において長年盛んに研究が行われている。本研究は多孔質酸化チタン電極基板に Ru 錯体色素 (Z907)、正孔輸送層として導電性高分子のポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) を組み合わせる固体型色素増感太陽電池 (ss-DSSCs) の研究である。今回、導電性ガラスの直上に化学溶液析出 (CBD) で成膜したナノ構造酸化チタン薄膜基板を用いて ss-DSSCs の発電特性について調べた。

チタンオキソクラスター[1]を原料として用い、50~70℃で反応温度を制御し、CBD 法によって酸化チタンを成膜した。さらに、平均結晶子サイズ 18 nm のアナターゼ型酸化チタンナノ粒子を塗布し、500℃で焼結処理を行った。60 ℃、6 h の CBD 条件の CBD 法によって得られた酸化チタン複合膜の SEM 像を Fig. 1 に示す。CBD-TiO₂ 部はナノ粒子が高密度に集積して凹凸構造の表面を形成し、厚さが 150 nm であることが分かった。ss-DSSCs において新規導入したいくつかの CBD-TiO₂ 膜の成膜条件と発電特性の相関について報告する。

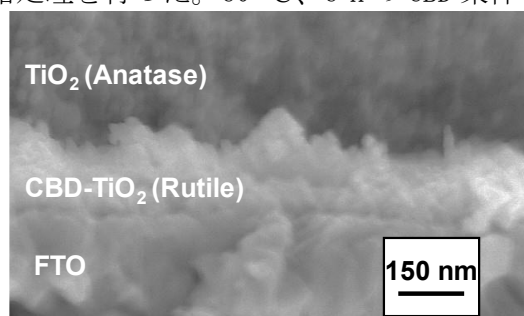


Fig. 1 反応温度 60 ℃の CBD 条件 (6h) で得られた TiO₂/FTO 基板の断面 SEM 像

[1] K. Manseki, K. Saka, M. Matsui, S. Vafaei, T. Sugiura, *CrystEngComm*, **19**, 5844-5848 (2017).

組成と合成条件が多元系金属酸化物の光触媒特性に与える影響の調査

(豊橋技術科学大学¹・City University of New York²) ○壺田 半蔵¹・Jitianu Andrei²・Tan Wai Kian¹・武藤 浩行¹・松田 厚範¹・河村 剛¹

Investigation of the Impact of Composition and Preparation Methods on the Photocatalytic Properties of Multi-Component Metal Oxides / (¹TUT, ²CUNY) ○Hanzo Tsubota,¹ Andrei Jitianu,² Wai Kian Tan,¹ Hiroyuki Muto,¹ Atsunori Matsuda,¹ Go Kawamura¹

Metal oxides composed of multiple elements have garnered attention as a new class of materials. However, these materials typically require high temperatures and prolonged calcination via solid-state methods, which leads to reduction of their specific surface area. In this study, we synthesized perovskite-type (BiNaKLaSr)TiO₃ using a sol-gel method with low-temperature and short-time calcination. Additionally, partial substitution of cations in the A-site or B-site was conducted, and its effects on photocatalytic properties were investigated.

Keywords : Multi-Component Metal Oxides, High entropy Oxide, Photocatalyst, Sol-Gel

多元系金属酸化物の合成には、通常長時間かつ 1000℃以上の高温焼成を要するため、比表面積が 1m²/g 程度まで減少する課題がある[1]。これに対して本研究室では、多元系金属酸化物をゾル-ゲル法を用いて低温かつ短時間で焼成する手法の開発を進めている。他方、一部の多元系金属酸化物において、Ce^{3+/4+}が光触媒反応の活性部位として機能することが近年報告された[2]。そこで本研究では、Ce^{3+/4+}を組み込んだペロブスカイト構造を有する(Bi_{0.2}Na_{0.2}K_{0.2}La_{0.2-x}Ce_xSr_{0.2})TiO₃, x=0,0.05,0.1,0.15,0.2 の合成を試みた(Fig.1a)。BET 比表面積は 15-25m²/g であり、ゾル-ゲル法による低温合成により比較的大きな比表面積を得ることができた。また、光吸収特性の比較において、Ce なしの試料では 400nm 以下の紫外線吸収が主である一方で、Ce を添加した試料では 400nm から 600nm の可視光域に明確な吸収が確認された(Fig.1b)。Ce イオンの添加量と結晶構造・光触媒特性との関係については、当日に詳細を報告する。

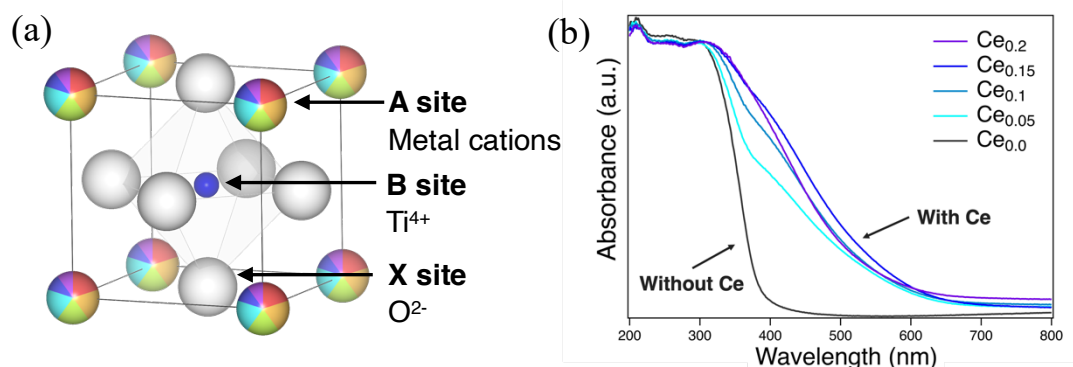


Fig.1 (a) Crystal structure and (b) diffuse reflectance spectra of (Bi_{0.2}Na_{0.2}K_{0.2}La_{2-x}Ce_xSr_{0.2})TiO₃.

[1] C. Deng et al., *Nano Energy* **120**, 109153 (2024). [2] D. Tatar et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 29946 (2024).

イオン液体分子への位置選択的な化学修飾による Solid Electrolyte Interphase(SEI)の構造制御：「ドミノ分解設計法」の確立

(阪大院基礎工¹) ○櫻井 春誓¹・今西 哲士¹・福井 賢一¹・近藤 慎司¹

“Domino-Decomposition Design” Strategy: Tailoring the Solid Electrolyte Interphase (SEI) through Chemical Modification of Ionic Liquids (¹*Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, University of Osaka*) ○Haruchi Sakurai,¹ Akihito Imanishi,¹ Ken-ichi Fukui,¹ Shinji Kondou¹

Solid electrolyte interphase (SEI), a passivation layer formed on the anode surface during the initial charging through the reduction decomposition of electrolytes, is crucial for stabilizing cycle performance of next-generation Li-ion batteries. However, the structural complexity of the SEI and correlations with its physicochemical property remain inadequately understood. In this study, we propose a novel approach for SEI structural engineering, termed “Domino-Decomposition Design”, which enables selective formation of specific decomposition products at targeted reductive potentials through the chemical modifications of imidazolium (Im)-based ionic liquids.

Keywords : Li-ion batteries, Solid electrolyte interphase, Ionic liquid, Interfacial analysis

次世代リチウム(Li)イオン二次電池の安定作動には、初期充電時に電解質の還元分解によって負極表面に形成される不動態被膜(SEI)が重要であるが、多成分の分解生成物が無秩序に混在して構造が複雑となり、その本質的理解は大きく遅れている。本研究では、イミダゾリウム(Im)系カチオンを化学修飾して還元分解電位と分解生成物を制御することで、狙った分解電位で高選択的に特定の分解物を形成する能動的なSEI構造設計手法として「ドミノ分解設計法」を提案する(Fig. 1a)。

具体的には、異なる修飾基(fluoro-, cyano-, vinyl-groups)を有する Im 系イオン液体に Li 塩を含有した電解液の還元分解挙動を評価した。その結果、修飾基の電子求引性やアルキル鎖長に応じて還元分解電位を系統的に制御可能であることを明らかにした(Fig. 1b)。更に界面分析の結果、修飾基に応じた選択的な分解生成物の形成が示唆された。これらの結果は、提案するドミノ分解設計法の実現可能性を示すものであり、発表当日は詳細な界面分析の結果を基に議論を行う。

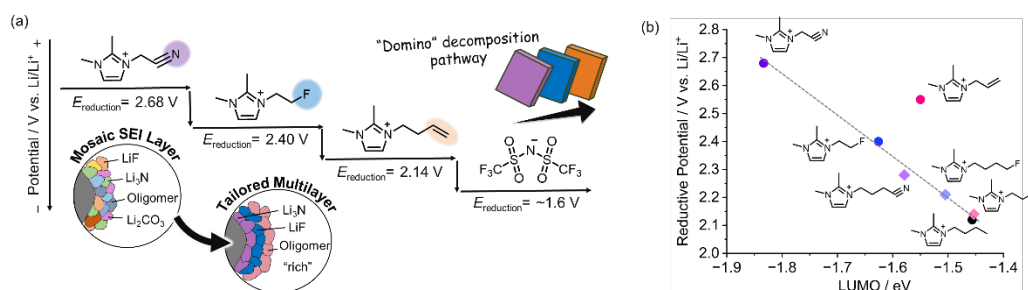


Figure.1 (a) Schematic illustration of the domino-decomposition design strategy. (b) Correlation between experimentally determined reductive potentials and the calculated LUMO levels of modified Im cations.

ペロブスカイト太陽電池の高耐久性ホール輸送材料の開発

(産業技術総合研究所¹・日本精化株式会社²) ○小野澤 伸子¹・土屋 大輔²・井上 真一²・古郷 敦史¹・村上 拓郎¹

Dopant-Free Spiro-Type Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells

(¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ²Nippon Fine Chemical Co., Ltd.) ○Nobuko Onozawa-Komatsuzaki,¹ Daisuke Tsuchiya,² Shinichi Inoue,² Atsushi Kogo,¹ Takuro N. Murakami¹

Dopant-free spiro-typed hole-transporting materials (HTMs) for perovskite solar cells (PSCs) are newly synthesized. They have substituents as electron-withdrawing and electron-donating groups on the phenyl rings. By introducing two kinds of substituents with different electronic properties, the HOMO level could be adjusted to the appropriate energy level for PSCs. They have also superior hole extraction ability compared to Spiro-OMeTAD. In addition, the PSCs based on these HTMs demonstrated high power-conversion efficiency, and thermal stability compared to that of non-doped Spiro-OMeTAD.

Keywords : Perovskite solar cell; hole-transporting material; dopant-free

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、軽量、フレキシブル、低コスト製造等の特徴を持ち、次世代型太陽電池として注目を集めている。透明導電極、電子輸送層、発電層、ホール輸送層、裏面電極で構成される n-i-p 型 PSC において、ホール輸送層は PSC がより高い発電効率を達成する上で重要な役割を占めていると言われているが、一般的にはドーパント類を加えることによって、高い性能が得られることが知られている。一方、これらのドーパント類がペロブスカイト層を劣化させることにより、PSC の耐久性を低下させる可能性があることも指摘されているため、近年、ドーパントを添加せずに高い性能が得られるホール輸送材料が注目されるようになった。そこで我々はスピロ型ドーパントフリーホール輸送材料を新規に開発し、これらを用いて PSC を作製した。その結果、ドーパントを加えなくても高い効率を与え、熱的安定性が大きく向上することがわかった¹⁾(図 1)。

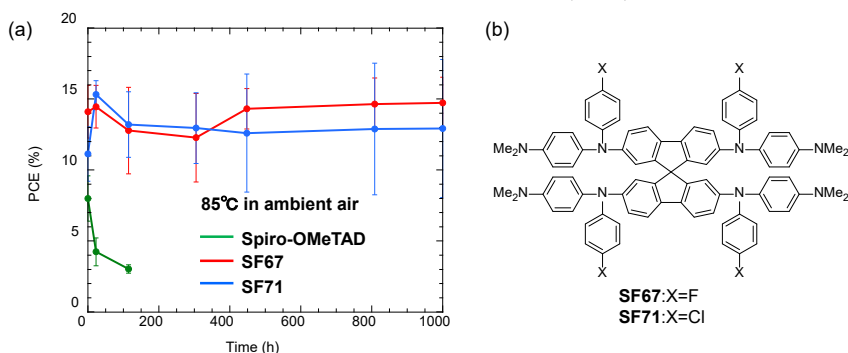


図1 ドーパントフリーのSpiro-OMeTAD, SF67, SF71を用いて作成したペロブスカイト太陽電池の熱安定性 (a)とSF67, SF71の構造式(b).

1) N. Onozawa-Komatsuzaki, et al, *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, 7, 3082.

スピネル型構造を持つリチウムチタン酸化物の酸化剤水溶液における Li 溶出

(阪市大工¹・阪公大院工²) ○井上 華¹・有吉 欽吾²

Lithium Extraction from Lithium Titanium Oxide with Spinel Structure in Oxidizing Aqueous Solutions (¹*Faculty of Engineering, Osaka City University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Hana Inoue,¹ Kingo Ariyoshi²

To develop a recycling method of lithium titanium oxide ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$; LTO) with a spinel structure which is a negative electrode of lithium-ion batteries, we investigated a method for separating Li and Ti in LTO. By immersing LTO in an aqueous solution containing V_2O_5 as an oxidizing agent, LTO maintained the spinel structure (Fig. 1b). However, thermogravimetric analysis of LTO after immersion showed a weight loss due to a dehydration reaction. When the LTO after immersion was heated at 700 °C, only TiO_2 (rutile) was observed in the XRD pattern (Fig. 1c). These results indicate that by immersing LTO in an oxidizing aqueous solution, Li ions in the spinel structure were dissolved, and amorphous titanium (hydro-)oxide was formed as the residual solid.

Keywords : *Lithium-Ion Battery; Lithium Titanium Oxide, Spinel Structure, Recycling*

スピネル型構造をもつリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$; LTO) は、リチウムイオン電池の負極材料として使用されるが、そのリサイクルについての報告例は多くない。本研究では、LTO の新規リサイクル手法の開発を目的として、LTO を酸化剤水溶液に浸漬させることでリチウムとチタンの分離を試みた。LTO 粉末を、酸化バナジウム(V_2O_5)固体を添加した水溶液に 7 日間浸漬させたところ、XRD 図形(Fig. 1b)では LTO に変化はみられなかったが、熱重量分析では脱水反応による重量減少が見られた。そこで、浸漬後の残留固体を 700°C で焼成したところ、Rutile 型の TiO_2 が得られた。このことは、LTO を酸化剤水溶液に浸漬させることで、スピネル構造中のリチウムイオンが水溶液中へ溶出し、残留固体として非晶質の水酸化チタンが形成されたことを意味している。

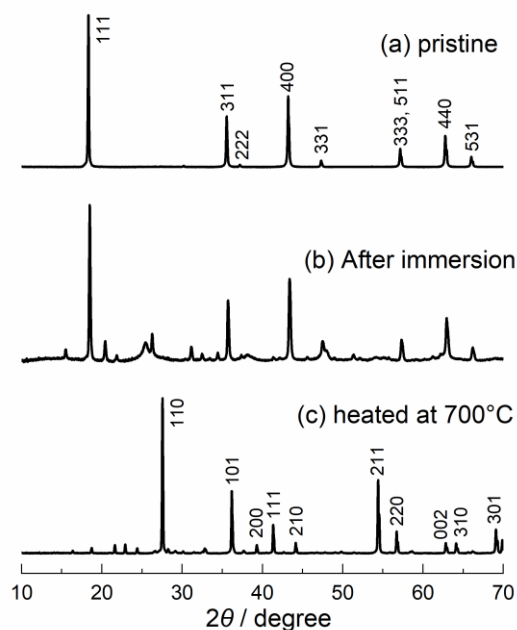


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$; (a) pristine, (b) after immersion into an aqueous solution containing V_2O_5 , and (c) the residual solid heated at 700 °C.

リチウム硫黄電池における硫黄溶出抑制を目的とした新規硫黄共重合体の蓄電特性

(関西学院大学大学院理工学研究科¹・関西学院大学工学部²) ○松島 諒¹・若松 勝洋²・吉川 浩史²

Battery Performance of Novel Sulfur Copolymers for Suppressing Sulfur Dissolution in Lithium-Sulfur Batteries (¹*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Ryo Matsushima,¹ Katsuhiro Wakamatsu,² Hirofumi Yoshikawa²

Abstract: Lithium-sulfur (Li-S) batteries are regarded as promising candidates for next-generation rechargeable batteries due to their exceptionally high theoretical capacity. However, their practical application is hindered by a significant capacity decline during cycling, caused by the dissolution of cathode materials into the electrolyte through electrochemical reactions. To overcome this problem, we developed sulfurized alcohol composites (SACs) as cathode active materials for Li-S batteries.

Keywords : *Lithium-sulfur batteries, Cathode active materials, Sulfurized alcohol composites (SACs), Shuttle effects*

[背景] リチウム硫黄(Li-S)電池は、理論容量が従来のリチウムイオン電池の約10倍(1670 mAh/g)に達する点や、硫黄が安価で豊富な材料である点から、次世代二次電池の正極材料として注目されている。しかし、硫黄が電解質溶液に溶出することで、サイクル安定性が低下するという課題がある。本研究では、この課題を解決するため、硫黄/アルコール複合体(SAC)¹⁾の合成を試み、Li-S電池の正極活物質としての電極特性を評価した。

[実験] 炭素鎖長の異なるアルコールと硫黄を重量比1:5で混合し、窒素雰囲気下で400℃にて2時間還流した後、未反応の硫黄を除去するため、さらに窒素雰囲気下で300℃で加熱してSACを作製した。続いて、SAC:トカーブラック:PVDF=30:50:20 or 80:10:10 wt%の合材電極を作製し、これを正極として、電解液(0.6 M or 1.0 M LiTFSI + 0.28 M LiNO₃ in DOL/DME)、カーボンコートセパレーター、Li箔負極から成るLi-S電池を作製し、電池特性を測定した。

[結果・考察] 図1(a)に、各種SACを正極(活物質比率30wt%)としたLi-S電池のサイクル特性を示す。電流密度200 mA/gにおいて1-オクタノールSACは初期容量が約1660 mAh/g、100サイクル後でも約800 mAh/gと優れた特性を示した。図1(b)は、電極中活物質比率を80 wt%とする1-

オクタノールSACの電流密度2 A/gでのサイクル特性であり、初期放電容量が約1358 mAh/g、50サイクル後でも922 mAh/gと、高電流密度、高硫黄含有条件でも安定して稼働することが確認された。詳細については当日の発表にて報告する。

[文献] 1) T. Takeuchi, T. Kojima, H. Kageyama, K. Mitsuhara, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, H. Kobayashi, R. Nagai, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A6288–A6293

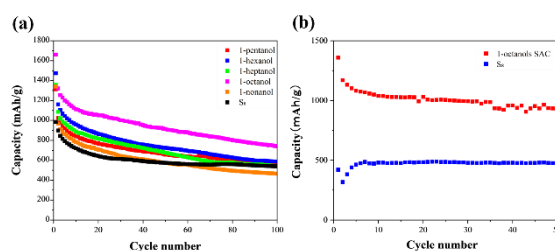


図1、SACとS₈の放電容量のサイクル特性

熱化学電池の高性能化に向けた酸化還元種の溶媒和に関する検討

(関西学院大学工学部¹・関西学院大学大学院理工学研究科²) ○細川 莉玖¹・大方 俊佑²・若松 勝洋¹・吉川 浩史¹

Investigation on Solvation of Redox Species toward Development of High Performance Thermo-electrochemical Cells (¹*School of Engineering, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Riku Hosokawa,¹ Shunsuke Okata,² Katsuhiro Wakamatsu,¹ Hirofumi Yoshikawa,¹

Abstract: This study explored the changes in the Seebeck coefficient and cell output power density induced by the additives to the ferrocyanide/ferricyanide redox pair in thermo-electrochemical cells, and we discussed their effects on solvation entropy and cell-performances.

Keywords : Thermo-electrochemical cell; Seebeck coefficient; Redox mechanism; Solvation; Ferrocyanides/ferricyanides

[背景] 持続可能な社会の実現に向け、低コストで環境負荷が低く、低温排熱の利用が可能な熱電変換システムである熱化学電池が注目を集めている一方、その実用化には熱電変換効率のさらなる向上が課題となっている。本研究では、熱化学電池の反応機構において重要と考えられる溶液内の酸化還元対の溶媒和構造に着目した。具体的には、酸化還元対として

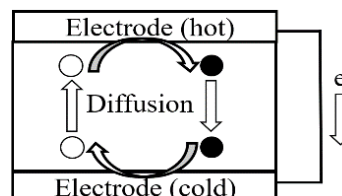


図1、熱化学電池の概略図
(○: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ●: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)

一般的なフェロシアン/フェリシアン化物 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) 水溶液¹⁾に対し、有機溶媒などを添加した溶液を用いた熱化学電池(図1)について、ゼーベック係数(S_e [mV/K], 温度差に対する熱起電圧の比)や最大電池出力(P_{max} [μW])を評価した。これにより、溶媒和とエントロピーの変化が発電性能に及ぼす影響を検討した。

[結果・考察] 図2に0.4 M フェロシアン/フェリシアン化物水溶液に尿素、エタノール、または両方を添加した系における S_e と P_{max} を示す。 S_e と P_{max} は、それぞれ-1.27, -1.27, -1.37 mV/Kおよび0.692, 0.567, 0.687 μWであり、いずれの系でもフェロシアン/フェリシアン化物水溶液単独の場合 (S_e : -1.09 mV/K, P_{max} : 0.310 μW) よりも向上した。

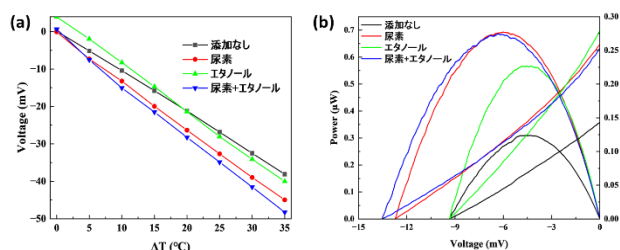


図2、0.4 M フェロシアン/フェリシアン化物水溶液に添加剤を加えた場合の(a)熱起電圧の温度差依存性、および(b) $\Delta T = 10$ Kにおける電流-電圧特性

これは、添加剤により酸化還元種の周辺での溶媒和構造が複雑化し、酸化還元反応時の溶媒和構造の変化に伴う溶媒和エントロピー変化が増大したことに起因すると考えられる。詳細については当日の発表にて報告する。

[文献] 1) R. Hu, B. A. Cola, N. Haram, J. N. Barisci, S. Lee, S. Stoughton, G. Wallace, C. Too, M. Thomas, A. Gestos, M. E. D. Cruz, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, *Nano letters*. **2010**, 10, 838–846.

酸素からの電気化学的な過酸化水素生成に及ぼすカーボンおよび金属電極種の影響

(関西大院理工¹・関西大環境都市工²) ○石田 陽介¹・木野下 輝¹・福 康二郎²

Effects of Carbon and Metal Electrode Species on Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide from Oxygen (¹Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, ²Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University) ○Yosuke Ishida,¹ Hikaru Kinoshita,¹ Kojiro Fuku²

In this study, the performance of carbon and metal electrodes was compared for the efficient generation of hydrogen peroxide (H₂O₂) by the electrochemical reduction reaction of oxygen. The carbon electrode possessing hydrophobic surface exhibited excellent performance. The accumulation of H₂O₂ and Faraday efficiency reached *ca.* 1600 μM at 10 C and > 99 %, respectively. These results indicated that the hydrophobic surface physically inhibited the contact between the carbon electrode surface and hydrophilic H₂O₂, resulted that the electrochemical decomposition of H₂O₂ was inhibited.

Keywords : Hydrogen Peroxide; Oxygen; Carbon Electrode; Metal Electrode; Reduction Reaction

【緒言】過酸化水素 (H₂O₂) を生成するクリーンな方法の 1 つとして、水や酸素 (O₂) を原料に用いる電気化学反応の利用が注目されている。本研究では、電気化学的な O₂ の還元反応による H₂O₂ 生成 (O₂ + 2H⁺ + e⁻ → H₂O₂) に着目した。H₂O₂ 生成のファラデー効率 (F. E.) や電流密度に及ぼすメッシュ状のカーボン電極と金属電極種の影響を調査した。カーボン電極には疎水性カーボンペーパー (TGP-H-060, 090, 120 [膜厚: 190, 280, 370 μm]、東レ(株))、金属電極にはステンレスメッシュ (SUS250-003 [250 メッシュ]、くればあ(株)) を使用した。

【実験】Nafion 隔膜を装着したガス拡散セルに、作用電極にメッシュ状カーボン (C) または金属電極 (SUS)、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 線を設置し、アノード・カソード室に各電解液 (0.1 M, 35 mL) を入れ、ガス室から O₂ を流しながら、-0.76 V vs. RHE (10 C) の電圧を印加した。H₂O₂ は FeSO₄ を用いた比色法により定量した。

【結果】C および SUS 電極を用いた H₂O₂ 生成反応の結果を Table 1 に示す。KHCO₃ aq. 中において SUS 電極は、C 電極よりも高い電流密度を示したものの、H₂O₂ の生成・蓄積は、ほとんど確認されなかった。一方、疎水性 C 電極上では F. E. > 99 %での H₂O₂ の生成が確認され、10 C での蓄積量は約 1600 μM に達した。疎水性の C 電極と、生成した親水性の H₂O₂ との接触が抑制されることで、高い H₂O₂ 蓄積量が達成されたと考えられる。疎水性 C 電極上での H₂O₂ 生成・蓄積に及ぼす膜厚と電解液種の影響も調査した。今回試みたいずれの条件においても、F. E. > 99 %での H₂O₂ 生成が確認された。電流密度は、Na₂HPO₄ を使用した際に最も高く、C 電極の膜厚低下に伴い電流密度も向上することがわかった。

Table 1 F. E. for H₂O₂ generation and reductive current density at -0.76 V vs. RHE in various electrolytes on C and SUS electrodes.

Electrode	Thick [μm]	Electrolyte	F. E. for H ₂ O ₂ generation [%]	Reductive current density [mA cm ⁻²]
SUS	—	KHCO ₃	3	1.22
		KHCO ₃	> 99	0.58
C	190	NaCl	> 99	0.39
		Na ₂ HPO ₄	> 99	0.74
	280	Na ₂ HPO ₄	> 99	0.69
	370	Na ₂ HPO ₄	> 99	0.52

テトラオキサペンタセンユニットを基盤とする多孔性有機構造体を用いた高電位レドックス電極の開発

(関西学院大学大学院理工学研究科¹・関西学院大学工学部²) ○大嶋 萌生¹・小林 直生¹・宮路 大寛²・若松 勝洋²・吉川 浩史²

Development of High-Voltage Redox Electrode Materials by Using Porous Organic Frameworks Including Tetraoxapentacene Units (¹Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, ²School of Engineering, Kwansei Gakuin University) ○Hosei Oshima,¹ Naoki Kobayashi,¹ Tomohiro Miyaji,² Katsuhiro Wakamatsu,² Hirofumi Yoshikawa,²

Abstract: In this study, we tried to increase redox potentials of organic electrode materials by designing porous organic frameworks based on tetraoxapentacene units. The performances of these frameworks as cathode-active materials for lithium-ion (LIBs) and sodium-ion batteries (SIBs) were evaluated, and we discussed their redox potential increase of organic cathode materials through the expansion and integration of conjugated systems.

Keywords : Lithium · Sodium-ion batteries (LIBs · SIBs), Cathode active materials, Tetraoxapentacene skeletal structure, Porous Organic Frameworks, High-voltage redox

[背景] 低コスト、環境負荷の低減、安全性といった観点から、有機材料を正極とするリチウム (LIB)、ナトリウムイオン電池 (SIB) の開発が注目されている。しかしながら、有機材料は酸化還元電位が低いため、起電力が低く、エネルギー密度が小さいという課題がある。本研究では、共役系の拡張と集積に基づいた電子の非局在化を通じて酸化還元電位の向上を図ることを目指し、テトラオキサペンタセン (TOP) 骨格を基盤とする共有結合性有機構造体 (COF) などの多孔性有機構造体に着目した。これらの材料を用いて LIB や SIB の正極特性を評価し、高電圧型有機正極材料としての可能性を検討した。ここでは、COF-316-COOH (図 1) を用いた LIB 特性について述べる。

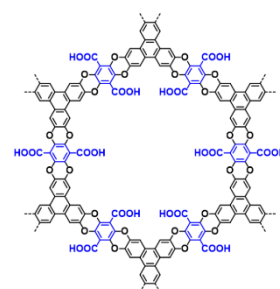


図 1、COF-316-COOH の構造図

[結果・考察] COF-316-COOH は文献¹に基づいて合成し、電流密度 1000 mA/g において、これを正極とする LIB は図 2 のような放電容量のサイクル特性を示した。初期の容量減衰が安定する 30 サイクル目の放電容量は約 166 mAh/g であり、組成式当たり 2 電子での酸化還元反応が起こると仮定した理論容量 (約 141 mAh/g) に近い値を示した。また、CV 測定より、約 4 V 付近に酸化還元ピークが確認された。このことから、TOP 骨格に由来する定常的な酸化還元反応が生じていると示唆される。このように、COF-316-COOH が高い起電力を有する良好な LIB 正極特性を示すことが確認され、TOP 骨格を基盤とする COF が高電圧型二次電池の正極材料として有望であることが明らかとなった。TOP 骨格を有したその他の物質についてなど詳細は当日の発表にて報告する。

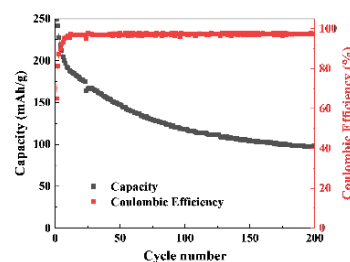


図 2、COF-316-COOH を正極とする LIB の放電容量のサイクル特性

[文献] 1) T. Li, P.-L. Zhang, L.-Z. Dong, Y.-Q. Lan, Post-synthetic Rhodium (III) Complexes in Covalent Organic Frameworks for Photothermal Heterogeneous C-H Activation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, 14, e202318180.

リチウム硫黄電池のサイクル特性向上に資する負極改質剤の開発

(関西大化学生命工¹・関西大先端科学技術推進機構²) ○新垣 優音¹・奥野 陽太^{1,2}、松井 由紀子²・出口 三奈子²、石川 正司^{1,2}・岩崎 泰彦^{1,2}

Modification of a Lithium Anode for Improving Cycle Stability in a Lithium-Sulfur Secondary Battery (¹*Fac. of Chem., Mater. and Bioeng., Kansai Univ.*, ²*ORDIST, Kansai Univ.*) ○Yune Shingaki¹, Yota Okuno^{1,2}, Yukiko Matsui², Minako Deguchi², Masashi Ishikawa^{1,2}, Yasuhiko Iwasaki^{1,2}

For the practical application of lithium metal anodes to achieve higher energy density in secondary batteries, stable lithium dissolution/deposition by suppressing the formation of lithium dendrites and dead lithium is crucial. Herein, we designed a fluorinated cyclic phosphate ester, 2-fluoro-1,3,2-dioxaphospholane 2-oxide (FOP), and employed it to form an artificial solid electrolyte interphase (SEI) on the lithium metal surface. The modified lithium anode exhibited stable dissolution/deposition behavior for over 800 hours in a lithium metal symmetric cell. In this paper, we will report the detailed surface analysis of the lithium metal using X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy. Furthermore, we will discuss our attempts to improve the cycle performance of lithium-sulfur batteries using the FOP-modified lithium metal anode.

Keywords: *Lithium metal anode, Cyclic-phosphoester, Surface modification, Artificial Solid-Electrolyte Interfaces, Lithium-sulfur battery*

二次電池の高エネルギー密度化に資する金属リチウム負極の実用化には、デンドライトやデッドリチウムの形成を抑制し、安定的にリチウムを溶解/析出させることが重要である。¹本研究では、独自設計のフッ素化環状リン酸エステルである 2-fluoro-1,3,2-dioxaphospholane 2-oxide (FOP) を用いて人工固体電解質界面（人工 SEI）を形成させた金属リチウムを作製した。結果、**Fig.** に示すように金属リチウム対称セル試験において 800 時間を超える安定な溶解/析出挙動を確認した。本発表では、FOP による人工 SEI 形成の条件、X 線光電子分光法、電子顕微鏡による金属リチウム表面の詳細な状態分析結果について報告する。さらに、本人工 SEI 形成金属リチウム負極を用いることで、リチウム硫黄電池のサイクル特性向上を試みたのでその結果についても議論を行う。

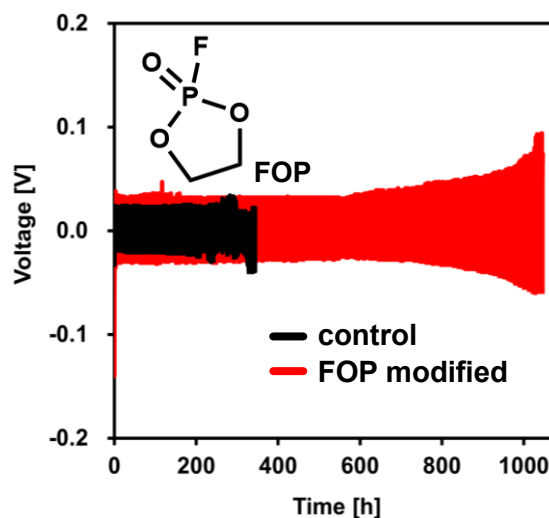


Fig. Stable dissolution/deposition of lithium metal was achieved by FOP modification in a lithium symmetric cell. Conditions: 2M LiFSI in 1,2-dimethoxyethane 2 mA/cm², 3 mAh/cm².

- (1) Liu, Y.; Li, B.; Liu, J.; Li, S.; Yang, S. Pre-Planted Nucleation Seeds for Rechargeable Metallic Lithium Anodes. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (35), 18862–18869.

コバルトフタロシアニン/CNT CO 電解触媒表面のシランカップリング剤を用いた疎水化によるメタノール生成能の向上

(豊田中研) ○塩澤 真人・竹野 友菜・菱沼 涼・濱口 豪

Improvement in methanol production by CO electroreduction using cobalt phthalocyanine/CNT catalysts owing to hydrophobization with silane coupling agents (*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) ○Masahito Shiozawa, Yuna Takeno, Ryo Hishinuma, Tsuyoshi Hamaguchi

Electrocatalysts consisting of cobalt phthalocyanine (CoPc) supported on carbon nanotubes (CNTs) exhibit high methanol (MeOH) selectivities over 80% in electroreduction of CO gas. However, they suffer from low partial current densities of MeOH. Excessive electrolyte flooding into the catalyst surfaces impedes the CO gas diffusion to the active sites, leading to a decrease in the partial current density. Therefore, hydrophobization of the catalyst surfaces enhances the CO supply. In this study, hydrophobic groups were introduced onto the surfaces of a CoPc/MWCNT-OH catalyst consisting of CoPc supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-OH) modified with hydroxyl groups, using silane coupling agents. These catalysts were deposited on carbon papers for preparing gas-diffusion electrodes, and evaluated using a three-chamber flow-type reactor. The MeOH partial current densities of the hydrophobized catalysts were increased compared to the untreated catalyst (15.2 mA/cm^2). Comparing different hydrophobic groups, treatment with *tert*-butyldimethylchlorosilane that have a short alkyl chain and a bulky functional group achieved the highest partial current density of 31.6 mA/cm^2 with securing a high selectivity of around 80%.

Keywords : Methanol; CO electroreduction; Cobalt phthalocyanine; Silane coupling; Carbon nanotube

コバルトフタロシアニン(CoPc)をカーボンナノチューブ(CNT)上に担持した CoPc/CNT 触媒は、CO 電解において 80%を超える高いメタノール(MeOH)選択率を示すが、MeOH 部分電流密度が低い値に留まる。触媒表面が電解液により厚く覆われると、触媒活性中心への CO 拡散が阻害されるので電流密度が低下する。そこで、触媒表面を疎水化することで、CO ガスの供給が促進される可能性がある。本研究では、水酸基で修飾された多層 CNT(MWCNT-OH)上に CoPc を担持した CoPc/MWCNT-OH 触媒表面に、シランカップリング剤を用いて疎水性基を導入した。疎水化処理した触媒をカーボンペーパーに塗布した電極について、3 室フロー型反応器を用いた CO 電解評価を行った。疎水化した触媒の MeOH 部分電流密度は、未処理品(15.2 mA/cm^2)に比べて増加した。異なる疎水性基の比較では、アルキル鎖が短く、且つ嵩高い官能基を持つ *tert*-ブチルジメチルクロロシランで処理した場合の効果が最大であり、約 80%の選択率を維持しながら 31.6 mA/cm^2 にまで達した。

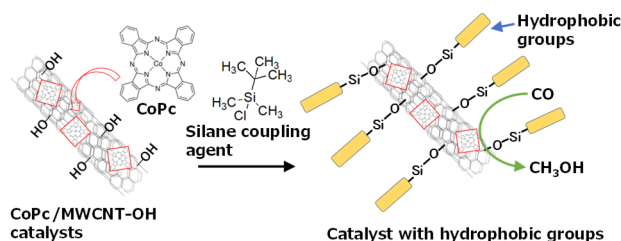


Fig.1 MeOH production in CO electroreduction using CoPc/MWCNT-OH catalysts hydrophobized with *tert*-butyldimethylchlorosilane.

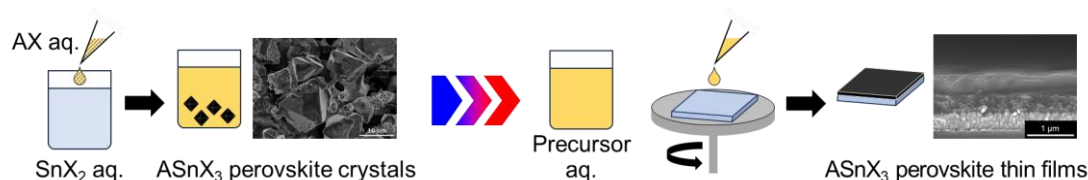
大気中・水溶液からつくるハロゲン化スズペロブスカイト光吸収材料とその薄膜

(東北大院環境¹⁾ ○横山 幸司¹・近藤 みのり¹・宍戸 涼真¹・横山 俊¹・高橋 英志¹
 Tin Halide Perovskite Photoactive Materials and Thin Films Prepared from Aqueous Solutions Under Ambient Air (¹*Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University*) ○Koji Yokoyama,¹ Minoru Kondo,¹ Ryoma Shishido,¹ Shun Yokoyama,¹ Hideyuki Takahashi¹

Tin halide perovskites have garnered significant attention as photoactive materials for photovoltaics due to their solution processability and excellent photonic and electronic properties. However, these materials are highly sensitive to oxygen and moisture in ambient air, requiring inert and anhydrous environments for their synthesis. From the perspectives of scalability, cost, and environmental sustainability, the ambient and aqueous-phase synthesis of tin halide perovskites offers an ideal approach. In this study, ascorbic acid (vitamin C) was used as an antioxidant and chelating agent to successfully synthesize high-quality tin halide perovskite crystals in an aqueous solution. Optimization of this synthesis process further enabled the fabrication of thin films. The assembly and characterization of photovoltaic cells with these thin films as the photoactive layer are also discussed.

Keywords: Tin Halide Perovskites; Photovoltaics; Photoactive Materials; Aqueous Solutions

ハロゲン化スズペロブスカイト材料は、前駆体溶液の低温塗布で作製でき、鉛フリーでありながら優れた光・電子物性を示すことから、次世代太陽電池の光吸収層としての応用が期待されている¹⁾。しかし、本材料は大気中に存在する酸素や水分に弱く容易に劣化してしまうため、その合成には不活性雰囲気と非水溶媒が必須である。加えて、スズ原料が水に難溶であることも非水有機溶媒を用いる理由の1つである。量産性やコスト、環境負荷を考慮すると、ハロゲン化スズペロブスカイト材料の大気中・水溶液中合成は、従来の延長線上にはない、究極のグリーンプロセスと位置付けられる。本研究では、アスコルビン酸（ビタミンC）を唯一無二の「酸化防止剤兼キレート剤」として用いる新しい試みにより、高品質なハロゲン化スズペロブスカイト結晶を水溶液中で得られることを見出した²⁾。さらに、本プロセスの最適設計により、基板上へのハロゲン化スズペロブスカイト薄膜の製膜にも展開した。本発表では、この薄膜を光吸収層とする太陽電池セルの構築とその性能についても議論する。



1) F. Hao *et al.*, Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 489.

2) K. Yokoyama *et al.*, Ambient Aqueous-Phase Synthesis of Highly Stable Methylammonium Tin Iodide Perovskites Using Alkali Iodides and Ascorbic Acid, *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 11070.

酸化チタン/銀ナノ粒子/ITO 型プラズモニック光カソードの作製条件の検討

(富山大理)○平野 孔基・山本 望弥・西 弘泰

Investigation of Fabrication Condition of Titanium Oxide/Silver Nanoparticle/ITO-Type Plasmonic Photocathode (*School of Science, University of Toyama*) ○Kouki Hirano, Nozomi Yamamoto, Hiroyasu Nishi

Au and Ag nanoparticles (NPs) absorb light due to localized surface plasmon resonance (LSPR). Although Au NP-deposited indium tin oxide (ITO) electrode covered with TiO_2 works as a plasmonic photocathode under light irradiation, the quantum efficiency is quite low. A possible reason is that the LSPR peak redshifted due to high refractive TiO_2 around Au NPs, resulting in a decrease in photon energy used for plasmon-induced charge separation. In this study, we used Ag NPs instead of Au NPs to fabricate a plasmonic photocathode with higher performance since Ag NPs exhibit LSPR at higher energy than Au ones. Ag NPs were electrodeposited on an ITO electrode in aqueous AgNO_3 based on a potential step method. The NPs were covered with a TiO_2 precursor at 200 °C, followed by sintering at 550 °C to fabricate the photocathode.

Keywords : Silver nanoparticle; Localized surface plasmon resonance; Plasmon induced charge separation; Photocathode; Electrodeposition

局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金ナノ粒子を担持した酸化インジウムスズ (ITO) 電極に酸化チタンを成膜した電極は、光を照射するとプラズモン誘起電荷分離が起こり、光カソードとして機能するが¹⁾、その量子収率は低い。原因のひとつとして、金ナノ粒子が屈折率の高い酸化チタンで覆われることで LSPR 波長が長波長側 (低エネルギー側) にシフトしていることが考えられる。本研究では、金ナノ粒子よりも高エネルギー側で LSPR を示す銀ナノ粒子を用い、より性能の高い光カソードを作製することを目的とした。

二段電位ステップ法²⁾に基づき、硝酸銀水溶液中でITO電極上に銀ナノ粒子を電析させた。得られた銀ナノ粒子は比較的粒径が揃っており、LSPRに帰属できるピークを示した (Figure 1)。続いて、銀ナノ粒子が加熱によって変形しないよう、200度に加熱した電極にスプレーで酸化チタン前駆体を塗布してから550度で焼成し、光カソードを作製した。

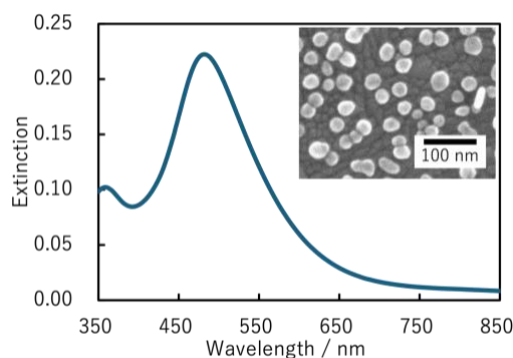


Figure 1. Extinction spectrum of Ag NPs electrodeposited on an ITO electrode.

1) N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi, T. Tatsuma, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 766.

2) M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepp, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 377.

4,8-ジアミノベンゾジチオフエン構造を有する可溶性 n 型有機半導体の合成と光電変換デバイスへの応用

(大阪公大高専 専攻科 応用化学¹・大阪公大高専 環境物質化学²・大阪大学産業科学研究所³・大阪公大高専 エレクトロニクス⁴) ○宇藤 雅人¹・千賀 鉄也²・陣内 青萌³・家 裕隆³・東田 卓⁴

Synthesis of 4,8-diaminobenzodithiophene-based soluble n-type organic semiconductors and application to organic photovoltaics (¹Osaka Metropolitan University College of Technology, Advanced Course, Applied Chemistry, ²Osaka Metropolitan University College of Technology, Environmental and Materials Chemistry, ³SANKEN, Osaka University, ⁴Osaka Metropolitan University College of Technology, Electronics) ○Masato Uto,¹ Tetsuya Senga,² Seihou Jinnai,³ Yutaka Ie,³ Suguru Higashida,⁴

Non-fullerene-type acceptor materials have been widely investigated to improve the performance of organic thin film solar cells [1]. In this study, we synthesized n-type semiconducting benzodithiophene derivatives for organic thin film solar cells (Figure 1a) with different side chain lengths of amino groups in the 4,8-diaminobenzodithiophene structure. Solar cell devices were prepared using materials with varying alkyl chain lengths (C2, C4, C6) of amino groups, and the results are shown in (Figure 1b): photoelectric conversion efficiencies at C2, C4, and C6 were 0.53%, 0.49%, and 2.10%, respectively.

Keywords : Non-fullerene type, n-type semiconductor, Organic thin-film solar cells

有機薄膜太陽電池の性能向上に向けて非フラーレン型アクセプター材料が広く研究されている[1]。本研究では 4,8-ジアミノベンゾジチオフエン構造のアミノ基の側鎖長が異なる有機薄膜太陽電池用の n 型半導体ベンゾジチオフエン誘導体(図 1a)を合成した。アミノ基のアルキル鎖長を C2、C4、C6 と変化させた材料を用いて太陽電池デバイスを作成した結果を(図 1b)に示す。C2、C4、C6 での光電変換効率はそれぞれ 0.53%、0.49%、2.10%となった。

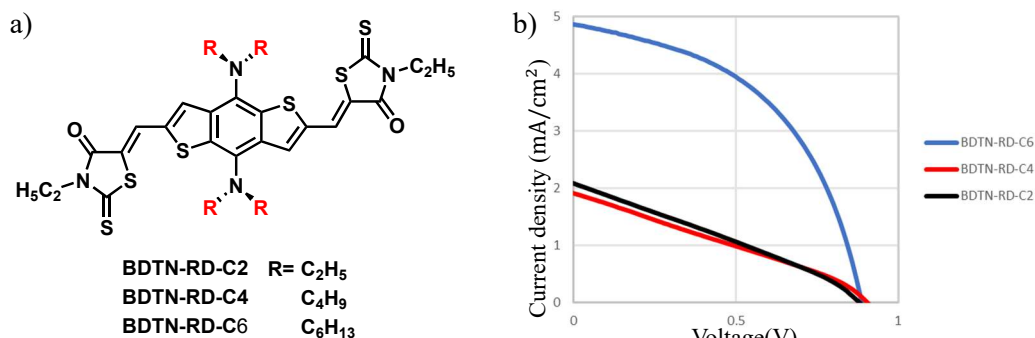


図 1 a) 新規なベンゾジチオフエン誘導体の構造, b) BDTN-RD-C2, C4, C6 と P3HT を用いて作成した有機薄膜太陽電池の J-V 曲線

[1] J. Yuan *et al.* *Joule*. **2019**, 3, 114.

本研究は物質デバイス領域共同研究拠点の研究費番号:20241266 の助成を受けて行われています。

海水中の塩化物イオンの酸化を誘起する有機 p-n 接合体系光アノード

(弘前大理工¹・弘前大院理工²) ○伊藤 駿¹・阿部 敏之²

Study of the photoanodic oxidation of chloride ion in sea water with organic p-n bilayer (¹*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*)○Shun Ito,¹ Toshiyuki Abe²

The artificial photosynthesis in sea water can be an extremely attractive subject particularly when producing hypochlorous acid (HClO, oxidation product) from chloride ion (Cl⁻) along with dihydrogen formation (H₂, reduction product). For the aforementioned objective, we conducted the development of photoanode capable of chloride ion oxidation, where organic p-n bilayer, comprising fullerene (C₆₀) and zinc phthalocyanine (ZnPc), was utilized as the photoanode by loading Au on the ZnPc surface (denoted as C₆₀/ZnPc-Au). As a result, the C₆₀/ZnPc-Au photoanode successfully led to the oxidation of Cl⁻ to chlorine (Cl₂) and HClO. This work will show details of photoelectrochemical results about Cl⁻ oxidation at the organo-photoanode.

Keywords : Photoelectrochemistry; Chloride ion oxidation; Chlorine; Hypochlorous acid; Organic p-n bilayer

水素はクリーンエネルギーとして注目されている。豊富な水資源である海水を光分解すれば、H₂だけでなく、Cl₂を得ることができ、弱酸性より高い pH 条件では、直接的あるいは間接的に付加価値の高い HClO の生成も可能である。当研究室では、有機 p-n 接合体を光電極や光触媒として適用した研究を展開している¹⁾。本研究では、C₆₀/ZnPc-Au 系を光アノードとして用いて、Cl⁻の酸化活性を調べた。0.5 M NaCl を含む酸性電解液 (pH=3) 中で CV 測定を行ったところ、C₆₀/ZnPc-Au 系は水の酸化よりも Cl⁻の酸化に対して選択的な活性を示した(図1)。さらに、100 mW/cm², +0.7 V (vs. Ag/AgCl(sat.)) の条件で電解を行ったところ、Cl₂と HClO の生成を定性的に確認した。HClO の生成は平衡反応 (Cl₂+H₂O ⇌ HClO + Cl⁻ + H⁺, pK_a=3.4) に従って生成された可能性も考えられる。本発表では、C₆₀/ZnPc-Au 系による Cl⁻酸化について、その詳細について報告する。

1) M. Sato, T. Abe, *RSC Adv.*, 12, 1850-1854 (2022), etc.

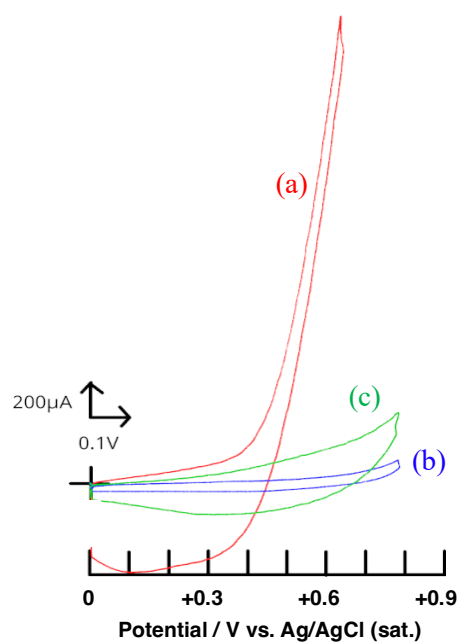


図1 C₆₀/ZnPc-Au 系における CV

(a) NaCl 存在下, 光照射

(b) NaCl 存在下, 暗所

(c) NaCl 非存在下, 光照射

C₆₀ = 75 nm, ZnPc = 100 nm

インピーダンス分光法による有機薄膜太陽電池のキャリア輸送特性の評価

(近畿大理工¹) ○三輪 杏紗¹・高橋 直大¹・西山 智貴¹・藤井 翔太¹・鬼頭 宏任¹・田中 仙君¹・大久保 貴志¹

Studies on carrier transport properties of organic thin film solar cells by impedance spectroscopy (¹*Kindai Univ.*) ○Azusa Miwa¹, Naohiro Takahashi¹, Tomoki Nishiyama¹, syota Fuji¹, Hiroataka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹

Active layer of organic thin film solar cells (OSCs) expected to become the next-generation of solar cells have a phase-separated bulk heterojunction (BHJ) of donor polymer (D) and acceptor molecule (A). Thus, charge separated interface is increase and high conversion efficiency have been achieved. But, the BHJ structure is unclear, impedance spectroscopy is a useful measurement method that can easily evaluate carrier transport properties including carrier recombination processes because it can nondestructively determine the resistance and capacitance of the cells. So, In this work, conduct assessment of Bias and light intensity dependence of built-in potential V_{bi} and carrier mobility μ_n of fabricated OSCs ITO/ZnO/D:A/MoO₃/Ag using D:A=PM6:PCBM (1), PM6:Y6 (2), P3HT:PCBM (3), PM6:BPIC (4) for active layer by impedance spectroscopy. Measurement is performed, and determined μ_n under each condition by curve fitting to the measured results of light intensity dependence in photo current and voltage dependence in dark current. Fig.1 shows the μ_n in each cells, increased with light intensity. On the day, the results of voltage dependence will also discuss. **Keywords** : Organic thin film Sollar Cells (OSCs), Impedance spectroscopy, Carrier mobility, Non-fullerene Acceptor (NFA)

次世代型太陽電池として期待される有機薄膜太陽電池の活性層は、溶液プロセスでの成膜によってドナー性ポリマー(D)とアクセプター性分子(A)が相分離したバルクヘテロ接合を有しており、活性層の電荷分離界面が増加することで、高い変換効率を実現している。しかし、その構造は複雑であり、そのキャリアの再結合過程を含めた輸送特性を簡便に評価することができるインピーダンス分光法は非破壊で素子の抵抗値や静電容量を知ることができるため、有用な測定法である。そこで、本研究ではD:A = PM6:PCBM (1), PM6:Y6 (2), P3HT:PCBM (3), PM6:BPIC (4)を活性層とした素子ITO/ZnO/D:A/MoO₃/Agに対してインピーダンス分光測定を行い、内蔵電位 V_{bi} やキャリア移動度 μ_n のバイアス依存性や光強度依存性などの評価を行った。インピーダンスの暗下におけるバイアス依存性および光照射下における光強度依存性に対してカーブフィットを行うことで各条件下での μ_n の値を得た。Fig.1 に光強度依存で得られた各素子における μ_n を示しており、どの素子でも光強度の増加に伴って μ_n の値が高くなった。当日は、バイアス依存の結果と併せて議論する。

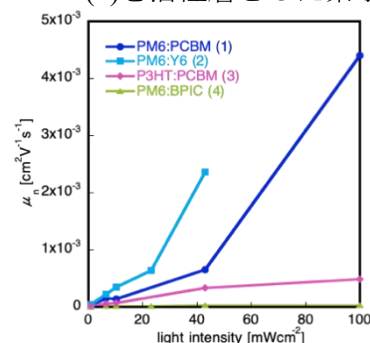


Fig. 1 μ_n depending on light intensity

金属ナノ粒子を担持した色素増感太陽電池の特性評価

(東京理科大工¹) ○木全 絢生¹・永田 衛男¹

Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells Supporting Metal Nanoparticles (¹Faculty of Engineering, Tokyo University of Science) ○Kensei Kimata,¹ Morio Nagata¹

Dye-sensitized solar cells have attracted attention as low-cost and easy-to-manufacture solar cells, but their low energy conversion efficiency has prevented their practical use. In order to improve the conversion efficiency, we focused on increasing light collection by LSPR (localized surface plasmon resonance) using metal nanoparticles, and investigated its effect on photoelectrode performance. In this study, we focused on Ag nanoparticles among metal nanoparticles. The loading method was prepared by photoreduction from a dissolved precursor directly on its surface after coating a TiO₂ layer. Dye-sensitized solar cells were assembled and characterized. The results showed that the current density and conversion efficiency decreased when Ag nanoparticles were loaded. In the future, we would like to investigate the optimal method of loading Ag nanoparticles.

Keywords : Dye-sensitized solar cells; metal nanoparticles; localized surface plasmon resonance

色素増感太陽電池は、低コストかつ製造が容易である太陽電池として注目を集めているがエネルギー変換効率の低さで普及には至っていない。今回、変換効率を改善するために、金属ナノ粒子を用いた LSPR（局在表面プラズモン共鳴）による光収集の増加に着目し、光電極の性能に及ぼす影響について検討した¹⁾。本研究では、金属ナノ粒子の中でも Ag ナノ粒子に着目した。担持方法は TiO₂層を塗布したのちその表面に直接、溶解した前駆体からの光還元により調製した。色素増感太陽電池を組み立て、特性評価を行った結果、Ag ナノ粒子を担持した場合、電流密度、変換効率が低下した。今後、Ag ナノ粒子を担持する最適な方法を検討する。

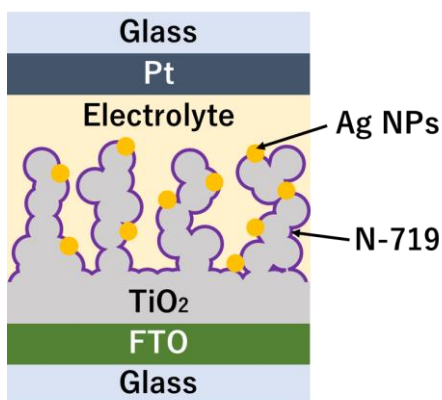


Figure 1. 色素増感太陽電池の構造模式図

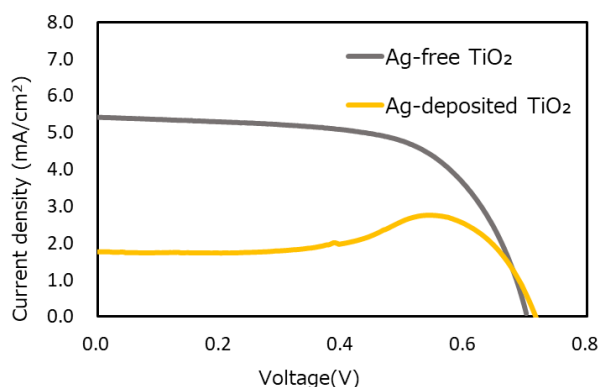


Figure 2. IV 測定

1) N. C. Jeong, C. Prasittichai, J. T. Hupp, *Langmuir*, **2011**, 27, 23, 14609–14614.

MAPbCl₃を用いた透明なペロブスカイト太陽電池の性能評価

(東京理科大工¹) ○イ ジェヨン¹・永田 衛男¹

Performance Evaluation of Transparent Perovskite Solar Cell Using MAPbCl₃ (¹Tokyo University of Science) ○Jaeyong Lee¹, Morio Nagata¹

Perovskite solar cells are attracting attention as the next generation of solar cells. Among them, the chlorine-based perovskite solar cell has a band gap of 3.03 eV, so it can transmit visible light and use ultraviolet light and blue light for power generation while ensuring transparency. This study aims to achieve both blue light cutability and power generation performance by adjusting the halogen composition ratio and various manufacturing methods of perovskite materials. Because the band gap is reduced by doping the part of Cl with a small amount of Br, a solar cell is capable of absorbing more blue light can be created. Here, while changing the dope amount of Br, we compared the amount of Br, which has the highest absorption of blue light and energy conversion efficiency (PCE).

From the results, it was confirmed that the PCE increased as the amount of Br increased. Furthermore, consideration is performed together with the absorption spectrum by UV-vis measurement.

Keywords: perovskite; Transparent solar cell.

ペロブスカイト太陽電池は次世代の太陽電池として注目されている。その中で塩素系ペロブスカイト太陽電池は 3.03eV のバンドギャップを持つため、可視光を透過し、透明性を確保したまま紫外光やブルーライトを発電に利用可能である⁽¹⁾。本研究はペロブスカイト材料のハロゲン組成比や各種製法を調整することでブルーライトカット性と発電性能の両立を目標とした。Cl の部分を少量 Br でドーピングすることでバンドギャップが小さくなるため、ブルーライトをより吸収できる太陽電池を作成することが可能である。ここで、Br のドーピング量を変えながらブルーライトの吸収や、エネルギー変換効率 (PCE) が最も高くなる Br の量を比較検討した。

結果より、Br の量が増えるほど PCE が上がっていることが確認された。また、UV-vis 測定による吸収スペクトルと合わせて考察を行う。

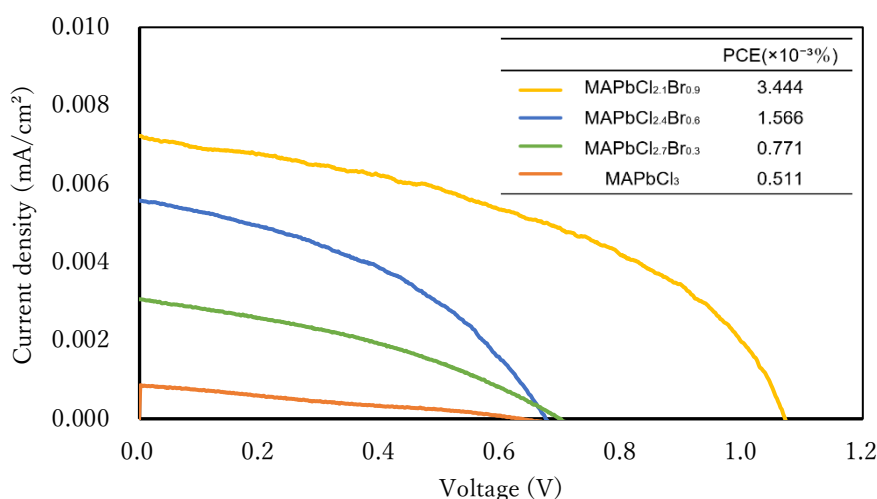


Fig 1. 各サンプルの IV 曲線比較

(1) Z. Li, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 21, 5689–5695

リンバナジン酸塩ガラスを正極活物質とするリチウムイオン電池の充放電特性と不純物添加効果

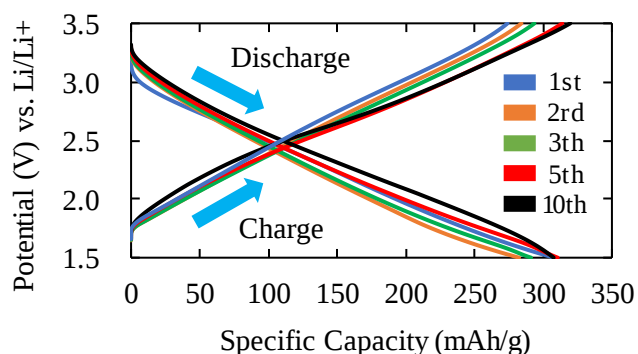
(近大¹・環境材料研究所²) ○林田 航輝¹・峯越 大輝¹・中田 椎花¹・西田 哲明²・岡 伸人¹

Charge-discharge performance of lithium-ion battery containing phosphovanadate glass as cathode active material and its impurity-addition effect (¹Kindai University, ²Environmental Materials Institute) ○ Koki Hayashida,¹ Hiroki Minegoshi,¹ Shiina Nakata,¹ Tetsuaki Nishida,² Nobuto Oka¹

Crystalline cathode active materials, such as LiCoO_2 and LiFePO_4 with discharge capacities of 160-170 mAh/g, have so far been utilized for lithium-ion batteries. Cathode active material with high charge-discharge capacity is required when applied to electric vehicles, etc. It is expected that larger amounts of Li^+ ions could be stored in glassy materials since they have larger specific volume [1]. In this study, new cathode active materials of lithium phosphovanadate glasses containing Cr^{III} , $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (65-x)\text{V}_2\text{O}_5$ etc. ($x = 0, 1, 3, 5$), were prepared by the melt-quench method. Charge-discharge capacity was investigated at 25 °C using a coin-type half cell (CR2032). Very high discharge capacity of 300 mAh/g was achieved during 3.5 and 1.5 V when the phosphovanadate glass was used as the cathode active material under the current density of 150 mA/g.

Keywords : Vanadate glass; Cathode active material; Lithium-ion battery

リチウムイオン電池用正極活物質としてこれまでの結晶性材料が利用されている。例えば LiCoO_2 と LiFePO_4 (放電容量: 約 160~170 mAh/g) がある。ハイブリッド車や電気自動車などに適用されるリチウムイオン電池はより高い充放電容量を持つ正極活物質が求められる。ガラス質材料は比容積が大きいいため、より多くの Li^+ イオンを貯蔵できると期待される [1]。そこで本研究では Cr^{III} を含むリンバナジン酸塩ガラス $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (65-x)\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 1, 3, 5$) などの正極活物質を熔融急冷法により作製した。この正極を用いてコイン型ハーフセルを作製し、電圧範囲 1.5~3.5 V、電流密度 150 mA/g の条件で充放電試験を行ったところ、300 mAh/g 程度の高い放電容量が観測された。



1) S. Matsusako, S. Masuda, S. Matsuo, R. Imamura, T. Sakuragi, H. Inada, H. Hayakawa, T. Nishida, N. Oka, *Hyperfine Interact.*, **244** (2023) article id 2.

バナジン酸塩ガラス空気極触媒への Co 添加効果

(近大¹・環境材料研究所²) ○峯越 大輝¹・中原 日向¹・川久保 光¹・林田 航輝¹・西田 哲明²・岡 伸人¹

Effect of Cobalt-addition to the air-electrode catalyst composed of vanadate glass (¹*Kindai University*, ²*Environmental Materials Institute*) ○Hiroki Minegoshi,¹ Hyuga Nakahara,¹ Hikaru Kawakubo,¹ Koki Hayashida,¹ Tetsuaki Nishida,² Nobuto Oka¹

Metal-air secondary battery needs a bifunctional catalyst that is respectively involved with effective oxygen reduction and oxygen evolution at the air electrode during the discharge and charge processes. We have developed rare metal-free air-electrode catalyst composed of conductive vanadate (V_2O_5 -based) glass. In this study, a satisfactory evaluation was conducted for the catalytic activity of several Co-containing vanadate glass catalysts, $20BaO \cdot xCo_3O_4 \cdot (10-x)Fe_2O_3 \cdot 70V_2O_5$ ($x = 0-10$). These air-electrodes showed excellent bifunctional catalytic activity as shown in Fig. 1. Further details will be reported at the conference venue.

Keywords: Vanadate glass; Metal-air battery; Air-electrode catalyst

金属－空気二次電池には空気極上で酸素還元（放電）／発生反応（充電）を促進する二元機能触媒が必要となる。我々は希土類金属フリーの新規バナジン酸塩ガラス空気極触媒材料を開発し、Co 添加バナジン酸塩ガラス $20BaO \cdot xCo_3O_4 \cdot (10-x)Fe_2O_3 \cdot 70V_2O_5$ 触媒 ($x=0 \sim 10$) の触媒活性を評価したところ、図1の通りいずれも優れた二元機能触媒となることが確認された。詳細は当日報告する。

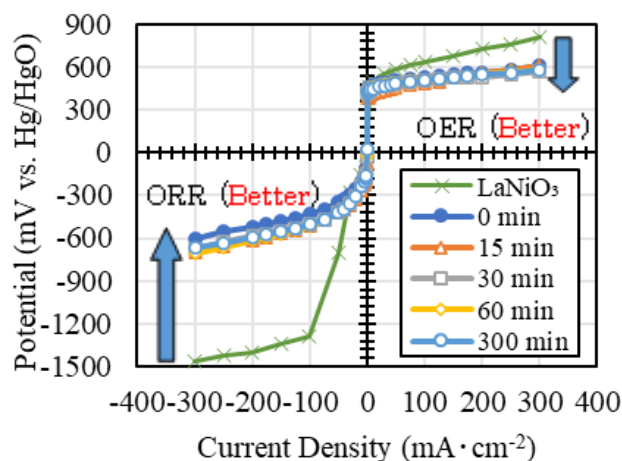


図1. 450℃でアニーリングした $20BaO \cdot 5Co_3O_4 \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 70V_2O_5$ 試料を用いて作製した空気極の酸素還元能・酸素発生能 (図中の時間：アニーリング時間)

固体表面を反応場とする有機合成手法の探索

(東北大理¹⁾) ○荘司 吏温¹・豊田 良順¹・高石 慎也¹・坂本 良太¹

Exploration of organic synthesis using solid surfaces as a reaction field(¹*Faculty of Science, Tohoku University*) ○Rio Shoji,¹ Ryojun Toyoda,¹ Shinya Takaishi,¹ Ryota Sakamoto¹

Many reactions that occur on solid surfaces are known to have specific selectivities and reaction sites due to the interaction between substrate and compound¹⁾. The development of research on solid-phase reactions is expected to lead to the discovery of more diverse organic reactions. Plasma, often used for etching and hydrophilic treatment of material surfaces, is suitable for reactions on surfaces since the collision of electrons and ions can activate solid surfaces without the need for solvents²⁾. However, most studies applying plasma technology to organic reactions have focused on the treatment of dissolved or evaporated compounds³⁾. Therefore, research into plasma reactions of solid-phase compounds on solid surfaces has been limited.

This study explores reactions that occur by exposing compounds supported on the surface of porous materials to plasma and proposes a new method of material transformation on solid surfaces. It was confirmed that compound transformation occurs by plasma treatment when methyl viologen and other compounds are the target of treatment, albeit in small amounts. Some of the reactions in progress will be presented on the day.

Keywords : Plasma; support; Porous Materials; Organic synthesis

固体表面上で起こる反応の多くは、基板と化合物の相互作用によって特有の選択性や反応部位を持つことが知られており¹⁾、固相反応の研究の発展は、より多彩な有機反応の発見につながることを期待できる。材料表面のエッチングや親水化処理に用いられるプラズマは、電子やイオンの衝突によって溶媒を必要とせずに固体表面を活性化することができるため²⁾、表面上で反応を起こすのに適している。しかし、プラズマ技術を有機反応に応用した研究は、溶解または気化した化合物を処理対象としたものがほとんどであり³⁾、固体表面の化合物をプラズマ処理することによって反応を進行させる研究は限られている。

本研究では、多孔性材料の表面に担持させた化合物にプラズマを暴露することによって進行する反応を探索し、固体表面上での物質変換の新しい手法を提案する。メチルビオロゲンなどを処理対象とした場合に、微量ではあるがプラズマ処理によって物質変換が起こることを確認した。当日は、一部の進行した反応について発表する。

1) *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2765–2774

2) *P.K. Chu et al. / Materials Science and Engineering R* 36 (2002) 143–206

3) *Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 3, No. 1, 1983*

中国 Tuoji 島から沖縄辺戸岬に長距離輸送される有機エアロゾル 化学的変質の解析

(琉球大学¹・名古屋大学²・国立環境研究所³・九州大学⁴・東京農工大学⁵・長崎大学⁶・Chinese Research Academy of Environmental Sciences⁷) ○北條 就三¹、小牟田 ニキータ¹、大保元輝¹、吉野 暢晃¹、持田 陸宏²、Chenran Wei²、Qianzhe Sun²、高見 明憲³、佐藤 圭³、清水 厚³、板橋 秀一⁴、畠山 史郎⁵、中山 智喜⁶、山口 真弘⁶、Xiayang Yang⁷、Fan Meng⁷、Xuan Chen⁷、島田 幸治郎¹

Analysis of chemical properties of organic aerosols during long-range transport from Tuoji island, China to Okinawa, Japan (¹University of the Ryukyus, ²Nagoya University, ³National Institute for Environmental Studies, ⁴Kyushu University, ⁵Tokyo University of Agriculture and Technology, ⁶Nagasaki University, ⁷Chinese Research Academy of Environmental) ○Shuzo Hojo¹, Nikita Komuta¹, Nobuaki Yoshino¹, Genki Oho¹, Michihiro Mochida², Wei Chenran², Qianzhe Sun², Akinori Takami³, Kei Sato³, Atsushi Shimizu³, Syuichi Itahashi⁴, Shiro Hatakeyama⁵, Tomoki Nakayama⁶, Masahiro Yamaguchi⁶, Xiayang Yang⁷, Fan Meng⁷, Xuan Chen⁷, Kojiro Shimada¹

Secondary organic aerosols (SOAs) have gained attention due to their impact on climate change, yet their molecular composition remains unresolved. This study investigates the formation and degradation processes of SOAs during long-range transport using observational data. Previous studies propose two hypotheses: SOAs form large organic molecules such as oligomers and humic-like substances (HULIS), or they decompose into low-molecular-weight compounds through ozone and photochemical oxidation. This research aims to test these hypotheses through ambient observations. By normalizing water-soluble organic carbon (WSOC) with elemental carbon, we investigated whether the formation or degradation of WSOC occurred during long-range transport from Tuoji Island to Cape Hedo. The result showed 150% formation rates of WSOC. Subsequently, WSOC was fractionated into high-molecular-weight substances (HULIS) and low-molecular-weight substances and analyzed using aerosol mass spectrometer. The result revealed 541% formation rates of HULIS.

Keywords : Transboundary air pollution, Secondary organic aerosols, Oligomer, Aerosol mass spectrometer, Oxidation states

二次生成有機エアロゾル (SOA) は気候変動などへの影響から注目されているが、その分子組成は未解明である。本研究では長距離輸送された SOA の形成と分解プロセスを大気観測から調査した。室内実験から、SOA はフミン様物質のような比較的分子量の大きい難分解性有機物が主要成分であり、長距離輸送中に生成されるという説。または、フミン様物質などは輸送中に光化学酸化反応などによって分解が促進され低分子化し、さらに分解副産物も生成するという 2 つ説に分かれている。水溶性有機炭素 (WSOC) を元素状炭素によって規格化することにより、中国 Tuoji 島から沖縄辺戸岬における WSOC の生成または分解のどちらが生じているか調べた。その結果、WSOC の 150% の生成が見られた。その後水溶性有機物質を高分子の物質フミン様物質 (HULIS) と低分子の物質に分画し、エアロゾル質量分析計で測定したところ、HULIS の 541% の生成がみられた。

長距離輸送に伴うエアロゾル酸性度上昇による SO₂ の不均一自己酸化反応および二次有機エアロゾル生成

(琉大理化¹・中国環境科学院²・名大宇宙研³・国立環境研⁴・九大総理⁵・長大環⁶・農工大⁷) ○小牟田 ニキータ¹・Xiaoyang Yang²・北條 就三¹・吉野 暢晃¹・持田 陸宏³・Chenran Wei³・Qianzhe Sun³・高見 昭憲⁴・佐藤 圭⁴・清水 厚⁴・板橋 秀一⁵・中山 智喜⁶・山口 真弘⁶・Xuan Chen²・畠山 史郎⁷・Fan Meng²・島田 幸治郎¹

The Heterogeneous Autoxidation Reaction of SO₂ and Secondary Organic Aerosol formation resulting from the Increase in Aerosol Acidity during Long-Range Transport (¹Univ. of the Ryukyus., ²Chinese Research Academy of Environ. Sci., ³Nagoya Univ., ⁴NIES ⁵Kyushu Univ., ⁶Nagasaki Univ., ⁷Tokyo Univ. of Agri. & Tech.) ○Nikita Komuta,¹ Xiaoyang Yang,² Shuzo Hojo,¹ Nobuaki Yoshino,¹ Michihiro Mochida,³ Chenran Wei,³ Qianzhe Sun,³ Akinori Takami,⁴ Kei Sato,⁴ Atsushi Shimizu,⁴ Syuichi Itahashi,⁵ Tomoki Nakayama,⁶ Masahiro Yamaguchi,⁶ Xuan Chen,² Shiro Hatakeyama,⁷ Fan Meng,² Kojiro Shimada,¹

Secondary organic aerosols (SOA) and acidity impact health and climate systems. Aerosol acidity, primarily influenced by H₂SO₄, has a debated relationship with its production rate and SOA formation during transport. This study conducted atmospheric observations at three sites: Tuoji Island in China, Nagasaki, and in Okinawa to evaluate the reaction mechanisms occurring during long-range transport. The results suggest that increased acidity accelerates the uncatalyzed heterogeneous self-oxidation of SO₂ to SO₄²⁻. Additionally, higher acidity was found to promote the functionalization and oligomerization of SOA components.

Keywords : Atmospheric Chemistry; Autoxidation; Secondary Organic Aerosol; Acid-Catalyzed Reaction; Acidity

二次有機エアロゾル (SOA) とエアロゾル酸性度は、健康被害と気候変動の原因の一つである。エアロゾル酸性度は粒子内の H₂SO₄ によって支配されるが、その生成速度と酸性度の関係、SOA 生成への影響は依然として議論が続いている。本研究では中国 Tuoji 島、長崎、沖縄辺戸岬の 3 地点で大気観測を行い、長距離輸送におけるこれらの反応メカニズムを評価した。その結果、pH 6.3-6.7 の長崎に比べ pH 0.3-2.2 の沖縄では SO₄²⁻ の生成速度が 3.1-12.7 倍であった。これは近年の室内実験で提唱された酸性粒子上での SO₂ の不均一無触媒自己酸化反応¹⁾が、実大気中で進行していることを示唆した。さらにエアロゾル酸性度の増加に伴い SOA 質量濃度、O/C、H/C が増加したことから長距離輸送に伴う SOA のオリゴマー化・官能基化が確認された。

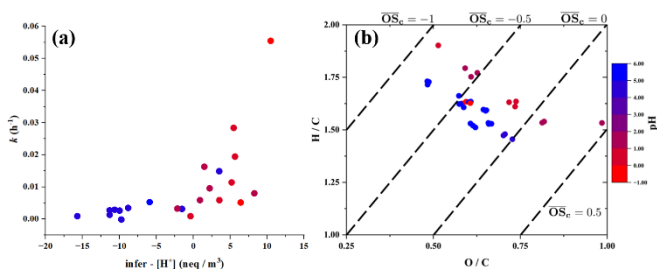


Figure 1. The relationship between $\text{infer} - [\text{H}^+]$ (neq / m^3) and oxidation rate constant k (h^{-1}) (a) and the relationship between pH and OSc (Oxidation State) for HULIS on Van Krevelen Diagram (b).

れた酸性粒子上での SO₂ の不均一無触媒自己酸化反応¹⁾が、実大気中で進行していることを示唆した。さらにエアロゾル酸性度の増加に伴い SOA 質量濃度、O/C、H/C が増加したことから長距離輸送に伴う SOA のオリゴマー化・官能基化が確認された。

1) Hung, H.-M.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49 (23), 13768–13776.

森林に沈着した有機エアロゾルの光分解から放出される揮発有機物の解析

(琉球大学¹・長崎大学²・国立環境研究所³・名古屋大学⁴)○大保 元輝¹・山口 真弘²・佐藤 圭³・持田 陸宏⁴・周 端辰⁴・孫 錢哲⁴・魏 辰然⁴・北條 就三¹・小牟田 ニキータ¹・島田 幸治郎¹

Emission of Volatile Organic Compounds from Photodegradation of Organic Aerosols Deposited on Forest Surfaces (¹University of the Ryukyus, ²Nagasaki University, ³National Institute for Environmental Studies, ⁴Nagoya University) ○Genki Oho¹, Masahiro Yamaguchi², Kei Sato³, Mochida Michihiro⁴, Zhou Duanchen⁴, Sun Qianzhe⁴, Wei Chenran⁴, Shuzo Hojo¹, Nikita Komuta¹, Kojiro Shimada¹

BVOCs, represented by isoprene, influence the climate as precursors of secondary organic aerosols (SOAs) and ozone. However, conventional Chemical Transport Models (CTMs) show poor agreement with observed isoprene concentrations. The aim of this study is to elucidate the release of BVOCs through photodegradation and improve CTM accuracy. From July 25 to August 6, 2024, aerosols deposited on surrogate surfaces were collected in the Yanbaru forest using quartz filters impregnated with plant wax (simulated leaves), untreated quartz filters, and Teflon filters. Subsequently, samples were exposed to simulated sunlight, and volatile organic compounds (VOCs) released from the samples were measured offline using PTR-tof-MS. As a result, isoprene emission from the simulated leaves was confirmed, with an emission rate of 173 ng/m²·s. This rate significantly exceeded the emission rate of 41 ng/m²·s from *Castanopsis sieboldii* (sudajii), the dominant species at the sampling site, indicating significant emissions. **Keyword:** BVOCs; Isoprene; Secondary Organic Aerosols (SOAs); Photodegradation

イソプレンに代表される BVOCs は、二次生成有機エアロゾルやオゾンの前駆物質として気候に影響を与える。しかし、従来のモデルではイソプレンの観測値との整合性が低い。本研究の目的は光分解による BVOCs の放出を明らかにし、モデルの精度向上を図ることである。2024 年 7 月 25 日から 8 月 6 日にやんばるの森で、植物ワックスを含浸させた石英フィルター（模擬葉）、石英フィルター、テフロンフィルターを用いた代理表面法を使用し、沈着したエアロゾルを捕集した。その後、擬似太陽光を照射し、サンプルから放出される揮発性有機化合物を PTR-tof-MS でオフライン測定した。その結果、模擬葉からのイソプレン放出が確認され、放出速度は 173 ng/m²・s であった。この値はサンプリング地点の優占種であるスダジイの放出速度 41 ng/m²・s¹⁾を大きく上回り、高い放出速度を示した。

- 1) Isoprene emission from tropical trees in Okinawa Island, Japan has been reported. P. Tambunan, S. Baba, A. Kuniyoshi, H. Iwasaki, T. Nakamura, H. Yamasaki, H. Oku, *Chemosphere* **2006**, 65, 2138.