

アカデミックプログラム [A講演] | 21. エネルギーとその関連化学, 地球・宇宙化学: 口頭A講演

2025年3月26日(水) 13:00 ~ 15:00 皿 [A]A405(第3学舎 1号館 [4階] A405)

[[A]A405-1pm] 21. エネルギーとその関連化学, 地球・宇宙化学

座長: 舟橋 正浩、中西 周次

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[A]A405-1pm-01]

アミド系電解液を用いたLi-O₂二次電池における正副反応の定量評価

○岡田 峻¹、後藤 輝海¹、倉島 健¹、長谷 陽子¹、西岡 季穂²、中西 周次^{1,3} (1. 大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻、3. 物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究センター)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[A]A405-1pm-02]

二次元層状金属有機構造体の多価イオン電池への応用

○大方 俊佑¹、若松 勝洋¹、清水 剛志²、吉川 浩史¹ (1. 関西学院大学、2. 米子工業高等専門学校)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[A]A405-1pm-03]

アゾポリマーの多価イオン電池への応用

○青井 優大¹、若松 勝洋¹、吉川 浩史¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[A]A405-1pm-04]

酸化還元活性アゾユニットを基盤とする多孔性有機構造体を用いた二次電池電極材料の開発

○小林 直生¹、大嶋 萌生¹、若松 勝洋¹、吉川 浩史¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[A]A405-1pm-05]

Li(FSA)(SN)₂コンポジット電解質-LiCoO₂正極界面への保護層導入によるサイクル特性向上

○大河内 知明¹、小林 成¹、鄭 瑞杰²、西尾 和記²、清水 亮太¹、守谷 誠³、一杉 太郎^{1,2} (1. 東大院理、2. 科学大物質理工、3. 静岡大院理)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[A]A405-1pm-06]

ナトリウム過剰系ナトリウム鉄マンガン酸化物正極活物質の作製

○樽林 美優¹、平岡 大幹¹、本橋 宏大¹、作田 敦¹、林 晃敏¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[A]A405-1pm-07]

単層カーボンナノチューブ担持Pt系ナノワイヤ触媒の合成と燃料電池への応用

○Miftakhul Huda¹、Qing Li¹、佐藤 勝一¹、川角 昌弥^{1,2}、松尾 豊^{1,2} (1. 名大院工、2. 名大未来社会)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[A]A405-1pm-08]

柔軟なエレクトレットにおける帯電特性と溶質の関係性

○小森 崇史¹、遠藤 太佳嗣¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[A]A405-1pm-09]

液体の帯電列測定

○木村 陽介¹、遠藤 太佳嗣¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[A]A405-1pm-10]

火星模擬土壌付着微生物の検出

○佐々木 聡¹、國枝 泰希¹、塩谷 圭吾² (1. 東京工科大、2. JAXA宇宙研)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[A]A405-1pm-11]

北海道石狩層群石炭の化学的特徴と石油生成の関係

○朝比奈 健太¹、中嶋 健¹、吉岡 秀佳¹、鈴木 祐一郎¹、小林 みゆき¹、下川 修司²、服部 泰久²、金子 光好² (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所、2. JX石油開発)

アミド系電解液を用いた Li-O₂ 二次電池における正副反応の定量評価

(阪大院基礎工¹・京大院工²・物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究センター³) ○岡田 峻¹・後藤 輝海¹・倉島 健¹・長谷 陽子¹・西岡 季穂^{1,2}・中西 周次^{1,3}

Quantitative Evaluation of Main and Side Reactions in Li-O₂ Secondary Batteries with Amide-Based Electrolytes (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, ³Research Center for Energy and Environmental Materials, NIMS) ○Ryo Okada,¹ Terumi Goto,¹ Ken Kurashima,¹ Yoko Hase,¹ Kiho Nishioka,^{1,2} Shuji Nakanishi^{1,3}

Li-O₂ batteries possess the highest theoretical gravimetric energy density among next-generation secondary batteries. However, the discharge product, Li₂O₂, exhibits low electrical conductivity and poor decomposability, resulting in a significant overvoltage during charging. Recently, we demonstrated that using amide-based electrolytes can alleviate these issues. In this study, we quantitatively evaluated the formation of Li₂O₂ during discharge and its decomposition during charge, aiming to establish design guidelines for enhancing battery performance.

Keywords : Li-O₂ battery; Next-generation secondary batteries

リチウム酸素 (Li-O₂) 二次電池は高い理論重量エネルギー密度を有する次世代型二次電池として実用化が期待されている。主な放電生成物である Li₂O₂ は電子伝導性が乏しく、かつ酸化分解活性が低いため、充電過電圧が不可避的に大きくなる。この大きな充電過電圧に起因し、良好なサイクル特性とエネルギー効率が得られない。最近我々は、こうした問題がアミド系電解液を用いることによって軽減されることを見いだした^{1,2)}。しかし、アミド電解液系を用いた際の充放電過程における正反応と副反応の割合は定量的に把握できていない。そこで本研究では、電池特性の向上方策の具体化を企図し、放電生成物 (Li₂O₂) の種々の条件における生成および分解量の定量を試みた。

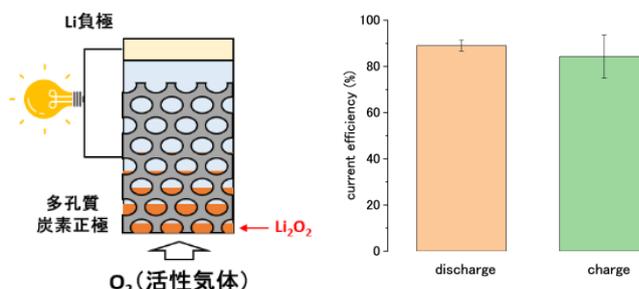


Figure 1 リチウム酸素電池の充放電反応と Li₂O₂ 量から算出される充放電効率

- 1) K. Nishioka, M. Tanaka, H. Fujimoto, T. Amaya, S. Ogoshi, M. Tobisu, S. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202112769.
- 2) K. Nishioka, M. Tanaka, Y. Goto, R. Haas, A. Henss, S. Azuma, M. Saito, S. Matsuda, W. Yu, H. Nishihara, H. Fujimoto, M. Tobisu, Y. Mukouyama, S. Nakanishi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2024**, *16*, 46259–46269.
- 3) K. Nishioka, H. Fujimoto, M. Tobisu, S. Nakanishi, *ACS Applied Energy Materials*, **2024**, *7*, 10770–10776.

二次元層状金属有機構造体の多価イオン電池への応用

(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・米子工業高等専門学校総合工学科³) ○大方 俊佑¹・若松 勝洋²・清水 剛志³・吉川 浩史²

Electrochemical Properties of Two-Dimensional Layered Metal–Organic Frameworks and Its Application in Multivalent Ion Batteries (¹Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, ²School of Engineering, Kwansai Gakuin University, ³Department of Materials Science, Yonago National College of Technology) ○Shunsuke Okata,¹ Katsuhiro Wakamatsu,² Takeshi Shimizu,³ Hirofumi Yoshikawa²

Abstract: This work explored the battery performance of 2D layered structure $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$, composed of copper ions and HXTP ligands ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$), as a cathode-active material for calcium-ion batteries.

Keywords: Lithium-ion batteries (LIBs), Sodium-ion batteries (SIBs), Calcium-ion batteries (CIBs), Cathode active materials, Two-dimensional layered metal–organic frameworks (2D-MOFs)

[背景] 近年、金属有機構造体 (MOF) は、その優れた酸化還元特性と多孔性から、二次電池の電極材料として注目を集めている。特に、多価カチオンはイオン半径が大きく、結晶構造を構成する非金属原子と強いクーロン相互作用を示すため、広い空間を有する MOF はカルシウムイオン電池 (CIB) をはじめとする多価イオン電池の電極材料として期待できる。本研究では、同一の配位構造を有するため、配位子の配位原子の影響を議論し易く、直径数十 Å の一次元チャンネルを有する、配位子

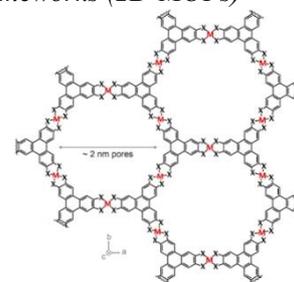


図 1、 $\text{M}_3(\text{HXTP})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) の構造図²⁾

HXTP ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) と銅イオンから構成される二次元構造 MOF ($\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ 、図 1) に着目した。この MOF を用いてリチウムやナトリウムイオン電池の正極特性を評価するとともに、CIB の正極材料としての特性も検討した。ここでは、CIB 特性について述べる。

[結果・考察] $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) は文献¹⁻³⁾に基づいて作製し、電流密度 100 mA/g において図 2 のような放電容量のサイクル特性を示した。5 サイクル目と 100 サイクル目の放電容量を比較すると、その容量保持率は、どの $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ においても約 67~70% となり、配位原子による顕著な差異は観測されなかった。

一方、最大容量は $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$ でそれぞれ約 252, 139, 106 mAh/g であり、組成式当たりそれぞれ 7, 4, 4 電

子程度の酸化還元反応が生じており、 $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ がもっとも良好な酸化還元特性を示した。これは、その他と比べ高い結晶性を有し Ca^{2+} が挿入しやすいためと考えられることに加え、 Ca^{2+} が配位子の O 原子とより安定な相互作用を有するためと思われる。詳細については当日報告する。

[文献] 1) M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager, and M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349–4352, 2) R. W. Day, D. K. Bediako, M. Rezaee, L. R. Parent, G. Skorupskii, M. Q. Arguilla, C. H. Hendon, I. Stassen, N. C. Gianneschi, P. Kim, and M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1959–1964, 3) L. Mendecki, M. Ko, X. Zhang, Z. Meng, and K. A. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17229–17232

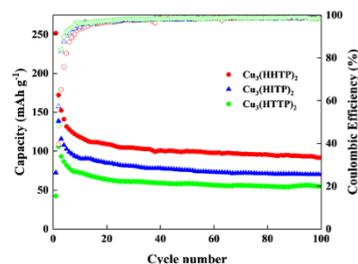


図 2、 $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) の CIB における放電容量のサイクル特性

アゾポリマーの多価イオン電池への応用

(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) ○青井 優大¹・若松 勝洋²・吉川 浩史²

Application of Azopolymer-Based Electrode to Multivalent Ion Batteries (¹Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, ²School of Engineering, Kwansei Gakuin University, School of Engineering, Kwansei Gakuin University) ○Yudai Aoi,¹ Katsuhiro Wakamatsu,² Hirofumi Yoshikawa,²

Abstract: Azopolymers were synthesized and investigated as cathode-active materials for rechargeable zinc-ion batteries. This study focused on developing high-performance organic rechargeable batteries by leveraging the reduced solubility of azopolymers in electrolyte solutions through polymerization.

Keywords : Lithium-ion batteries (LIBs); Sodium-ion batteries (SIBs); Zinc-ion batteries (ZIBs); Cathode active materials; Azopolymer

[背景] 安価で環境負荷が少なく、設計性と機能性を備えた多様な構造を有する有機正極材料が注目されている。特に、アゾ化合物はアゾ基 (-N=N-) が2電子の酸化還元反応を示すことから、高い理論容量を持つ分子設計が可能である。

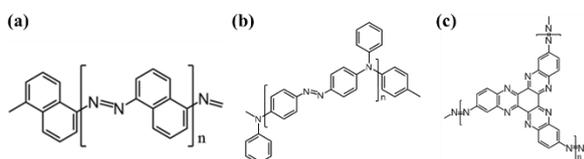


図1、アゾポリマーの構造図

(a) 1,5-DNNP¹⁾, (b) MCPAB-3¹⁾, (c) PAH²⁾

しかしながら、電解質溶液への溶解による放電容量の急激な低下が課題となっている。本研究では、高分子化によって電解質溶液への溶解を制御できると考え、3種のアゾポリマー (1,5-DNNP、MCPAB-3、PAH、図1) を作製した。これらのリチウムやナトリウムイオン電池正極としての特性を見るとともに、多価イオン電池への応用として亜鉛イオン電池 (ZIB) 正極特性も検討した。ここでは、PAHを用いたZIB特性について述べる。

[結果・考察] PAHは文献²⁾に基づいて合成し、電流密度 200 mA/g の条件下で図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 21 サイクル目の放電容量は約 213 mAh/g であり、組成式当たり 3 電子での酸化還元反応が起こると仮定した理論容量 (約 190 mAh/g) に近い値を示した。このことから、アゾ基に由来する定常的な酸化還元

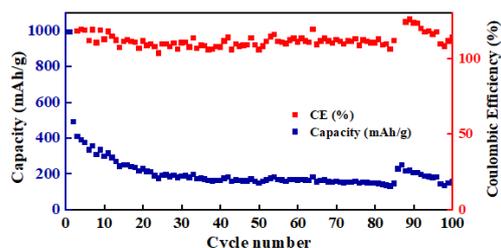


図2、PAHのZIBにおける放電容量のサイクル特性

反応が生じていると示唆される。100 サイクル後の放電容量は約 154 mAh/g であり、21 サイクル目からの放電容量維持率は約 72%であった。この結果、PAHがZIBにおいて良好な性能を発揮することが確認され、アゾポリマーが水系亜鉛イオン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。

[文献] 1) M. Younis, J. Long, S.-Q. Peng, X.-S. Wang, C. Chai, N. Bogliotti, M.-H. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 3655-3661. 2) Z. Sun, H. Liu, M. Shu, Z. Lin, B. Liu, Y. Li, J. Li, T. Yu, H. Yao, S. Zhu, S. Guan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 36700-36710.

酸化還元活性アゾユニットを基盤とする多孔性有機構造体を用いた二次電池電極材料の開発

(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) ○小林直生¹、大嶋萌生¹、若松勝洋²、吉川浩史²

Development of Battery Electrode Materials for Rechargeable Batteries Using Porous Organic Frameworks Bearing Redox-Active Azo Units (¹Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, ²School of Engineering, Kwansai Gakuin University) ○Naoki Kobayashi,¹ Hosei Oshima,¹ Katsuhiko Wakamatsu,² Hirofumi Yoshikawa,²

Abstract: We synthesized organic porous materials such as halogen-bonded organic frameworks (XOFs) based on redox-active azo units. The performances of these frameworks as cathode active materials for lithium-ion batteries were evaluated, and we discussed their potential as next-generation electrode materials by combining redox-active azo units and porosity.

Keywords : Lithium-ion batteries (LIBs), Sodium-ion batteries (SIBs), Cathode active materials, Azo units, Porous Organic Frameworks

[背景] 有機電極材料は、低コストや環境負荷の低減、多様な構造に基づいた多機能性などから着目されている。特に多孔性有機構造体は、その空孔への電解質イオンの脱挿入が容易なことから、新しい二次電池正極材料として大変期待されている。本研究では、2電子の酸化還元反応を示すアゾ基 (-N=N-) ユニットの基盤とするハロゲン結合性有機構造体 (XOF) に着目した。具体的には、4,4'-azodianiline をユニットとする XOF-Azo (図 1) を作製し、これを正極とするリチウムイオン電池 (LIB) などの充放電特性を評価することで、アゾ化合物への多孔性付与による電極特性への影響を検討した。

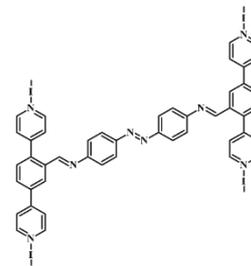


図 1、XOF-Azo の構造図

[結果・考察] XOF-Azo は文献¹⁾に基づいて合成し、これを正極とする LIB について電流密度 100 mA/g にて充放電測定をしたところ、図 2 のような放電容量のサイクル特性を得た。放電容量は初期に大きく減衰したが、その後緩やかに増加し、200 サイクル後の容量は約 95 mAh/g であった。組成式当たり 3 電子での酸化還元反応が起こると仮定した理論容量 (約 85 mAh/g) に近い値を示し、初期の容量減衰が安定する 20 サイクル目から容量はほぼ変化がなかった。このことから、本 XOF 内では、アゾ基に由来する可逆な酸化還元反応が起きていると考えられる。また、20 サイクル目と 200 サイクル目の放電容量を比較すると、XOF ではその容量保持率は 108%、4,4'-azodianiline では 63%と、サイクル特性が XOF にすることで向上した。このように、アゾ部位を基盤とする XOF が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。

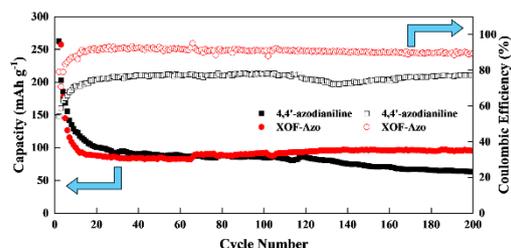


図 2、4,4'-azodianiline および XOF-Azo の LIB における放電容量のサイクル特性

[文献] 1) N. Xia, J. Zhao, G. Gong, H. Dong, H. Li, J. Wang, L. Wang, and S. Chen, *Sci. China Chem.* **2023**, 66, 3169–3177.

Improvement of battery cycle characteristics by introducing a protective layer to Li(FSA)(SN)₂ composite electrolyte - LiCoO₂ positive electrode interface

(¹Department of Chemistry, The University of Tokyo, ²School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo, ³Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University) ○Tomoaki Okochi¹, Shigeru Kobayashi¹, Ruijie Zheng², Kazunori Nishio², Ryota Shimizu¹, Makoto Moriya³, and Taro Hitosugi¹

Keywords: Electrochemistry; Lithium battery; All-solid-state battery; Solid electrolyte

Solid-state Li⁺ batteries, which utilize solid electrolytes instead of liquid electrolytes, have garnered significant attention as next-generation energy-storage devices. Nevertheless, solid electrolytes generally exhibit inferior performance compared with liquid electrolytes in terms of Li⁺ conductivity and interfacial adhesion. We have focused on molecular crystal electrolytes, primarily considering their soft interfacial adhesion. We have reported the battery operation using Li(FSA)(SN)₂ molecular crystal, composed of lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) and succinonitrile (SN) (Li⁺ conductivity of 1.1×10⁻⁴ Scm⁻¹, Figure a)^[1]. Furthermore, we recently found a higher conductivity of 1.1×10⁻³ Scm⁻¹ with a composite electrolyte composed of Li(FSA)(SN)₂ and 20 wt % SiO₂^[2]. However, Li⁺ battery operation using this composite electrolyte has not been reported.

In this study, we report the performance of a battery using a composite electrolyte. The battery consisted of a Li foil negative electrode (0.1 mm), LiCoO₂ thin-film positive electrode (40 nm), and composite electrolyte pellet (0.3 mm). Cyclic voltammetry (CV) measurements revealed a decrease in the reaction current (Figure b). To prevent such battery degradation, we inserted a non-composite Li(FSA)(SN)₂ protection layer between the composite electrolyte and LiCoO₂. The CV curves of the battery with protective layer overlapped over 10 cycles (Figure c). These results show that battery degradation originates from the Li(FSA)(SN)₂-SiO₂ composite electrolyte | LiCoO₂ positive electrode interface and that the non-composite Li(FSA)(SN)₂ layer can suppress degradation.

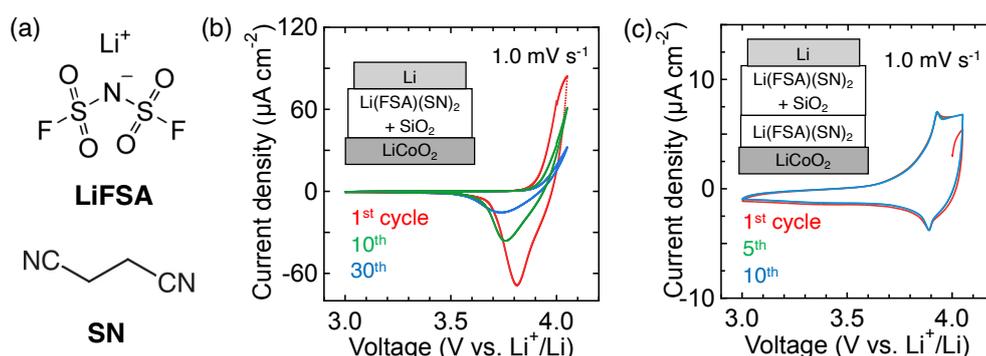


Figure. (a) Structural formula of lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) and succinonitrile (SN). (b) Cyclic voltammetry (CV) curves of the battery using Li(FSA)(SN)₂-SiO₂ composite electrolyte. (c) CV curves of the battery with a Li(FSA)(SN)₂ protective layer.

1) K. Tanaka *et al.*, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 8200-8204. 2) M. Moriya *et al.*, 第48回固体イオニクス討論会 **2022**.

ナトリウム過剰系ナトリウム鉄マンガ酸化物正極活物質の作製

(大阪公立大学) ○樽林 美優・平岡 大幹・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Preparation of sodium-excess sodium iron manganese oxides as positive electrode active materials (*Graduate school of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○ Miyu Kurebayashi, Daiki Hiraoka, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

Sodium-ion batteries are promising in energy storage applications because of the abundant sodium resources and low cost. Sodium iron manganese oxides using earth abundant resources are attracting attention as positive electrode materials for sodium-ion batteries. To realize sodium-ion batteries with high energy density for practical use, it is necessary to develop positive electrode materials with high theoretical capacity. In this study, sodium-excess sodium iron manganese oxides were developed as positive electrode materials. Sodium iron manganese oxides were prepared by calcination of Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , and Mn_2O_3 in molar ratios of 50 : 25 : 25, 60 : 20 : 20, and 70 : 15 : 15. XRD patterns of these samples showed the O3-type layered structure and the superlattice structure. All-solid-state cells using the active material with Na : Fe : Mn ratio of 60 : 20 : 20, Na_3PS_4 glass-ceramic electrolyte, and Na-Sn negative electrode showed the initial reversible capacity of 159 mAh g^{-1} at 25°C .

Keywords : all-solid-state battery; sodium-ion battery; positive electrode material

ナトリウムイオン電池は、資源量の豊富なナトリウムが可動イオン種であるため、低コストの次世代電池として期待されている。その正極活物質として、遷移金属元素に、資源量の豊富な鉄やマンガを用いた、ナトリウム鉄マンガ酸化物系正極活物質が注目されている。実用化に向けて、高容量な正極活物質の開発が求められている。本研究では、低コストかつ高容量な材料の開発を目指し、ナトリウム過剰系のナトリウム鉄マンガ酸化物正極活物質を合成し、評価した。

出発原料として Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 を、50 : 25 : 25、60 : 20 : 20、70 : 15 : 15 のモル比で混合し、大気中、 800°C で 12 h 焼成することで、試料を合成した。X線回折測定において、ナトリウム量を過剰にした組成では、O3型層状構造を示すパターンに加えて、超構造を示唆する回折ピークが見られた。Fig. 1に、正極活物質として Na : Fe : Mn のモル比が 60 : 20 : 20 となる試料を、固体電解質として Na_3PS_4 ガラスセラミックスを、負極として Na-Sn 合金を用いて作製した全固体セルの充放電曲線を示す。作製したセルは 159 mAh g^{-1} の比較的高い初期放電容量を示し、可逆的に作動した。ナトリウム過剰ナトリウム鉄マンガ酸化物は、ナトリウムイオン電池用の新規な正極活物質として有望である。

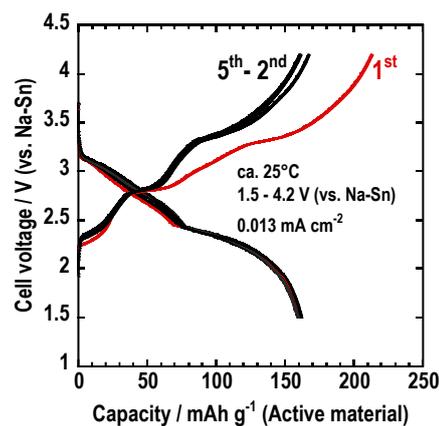


Fig. 1 Charge-discharge curves of all-solid-state cell (Na-Sn / Na_3PS_4 glass-ceramic / $\text{Na}_{1.33}\text{Fe}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$).

1) N. Yabuuchi *et al.*, *Nat. Mater.*, **11** (2012) 512.

単層カーボンナノチューブ担持 Pt 系ナノワイヤ触媒の合成と燃料電池への応用

(名大院工¹・名大未来社会) ○ミフタフル フダ¹・李 卿¹・佐藤 勝一¹・川角 昌弥^{1,2}・松尾 豊^{1,2}

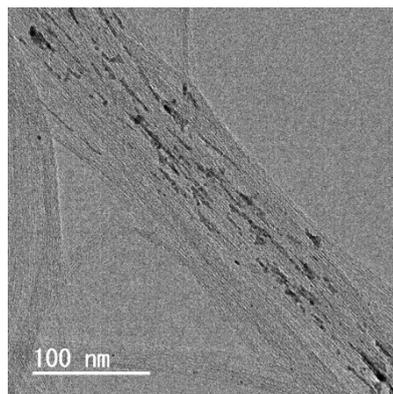
Synthesis of Pt-type Nanowire Catalysts Supported by Single-walled Carbon Nanotube and its Application for Fuel Cell (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute of Innovation for Future Society, Nagoya University) ○Miftakhul Huda,¹ Qing Li,¹ Shoichi Sato,¹ Masaya Kawasumi,^{1,2} Yutaka Matsuo,^{1,2}

Research on oxygen reduction reaction (ORR) catalysts for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) in automotive applications primarily focuses on enhancing catalytic activity and durability. One-dimensional platinum nanowires (Pt-nw), which possess Pt(111) facets, exhibit exceptionally high mass activity, demonstrating catalytic activity several tens of times higher than commercial Pt/C catalysts.¹⁾ In our previous study, e-DIPS single-walled carbon nanotubes (e-DIPS SWCNTs) used as catalyst supports for ORR have shown significantly higher durability under high-potential start-stop tests compared to commercial catalysts.²⁾

In this study, PtPd nanowires supported on e-DIPS SWCNTs (PtPd-nw/SWCNT) were synthesized using a simple solvothermal method, and their catalytic activity was evaluated. MEAs incorporating the synthesized catalysts as cathode electrodes were fabricated, and their power generation performance and durability were assessed.

Keywords : Nanowire; SWCNT; Oxygen Reduction Reaction; Platinum; Fuel Cell

自動車向け固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードに使用される酸素還元反応(ORR)の触媒に関する研究は、主にその活性と耐久性の向上を目指して行われている。触媒活性向上には、1次元(1D) ナノワイヤ(nw)や合金ナノ触媒、サブナノ触媒などの形態やサイズに着目した触媒が多く研究されている。1次元(1D) の Pt ナノワイヤ(Pt-nw)は Pt(111)面を持っているため、非常に高い質量活性を示し、市販 Pt/C より数十倍高い触媒活性を示す。¹⁾ 他方、e-DIPS 単層カーボンナノチューブ(e-DIPS SWCNT)に担持した Pt ナノ粒子は、高電位の起動停止耐久性試験に対して市販の Pt/C 触媒より非常に高い耐久性を示した。²⁾ 本研究は e-DIPS SWCNT を担持した PtPd-nw/SWCNT を簡易なソルボサーマル法によって合成した。カソード電極の触媒として電解質膜電極接合体(MEA)を作製し、発電性能や耐久性などの評価を行った。



- 1) K. Jiang, D. Zhao, S. Guo, X. Zhang, X. Zhu, J. Guo, G. Lu, X. Huang. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1601705.
- 2) M. Huda, T. Kawahara, J.-H. Park, M. Kawasumi, Y. Matsuo, *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6*, 12226.

柔軟なエレクトレットにおける帯電特性と溶質の関係性

(同志社大理工) ○小森崇史 ・遠藤太佳嗣

Relationship between electrical properties and solutes in flexible electrets (Faculty of Science and Engineering, Doshisha University) ○ Takashi Komori, Takatsugu Endo

Electret is a substance that forms an electric field semi-permanently. A common method of adding an electric field to an electret is corona charging. It is thought that various factors are related to the retention of charge.

Conventional electrets have been made using hard materials. Recently, we have succeeded in producing an electret with liquid-like flexibility. The electret contains polybutene (PB) as a solvent and polypropylene-graft-maleic anhydride (MPP) as a solute. However, the mechanism of electrification of this material is still not well understood. In this study, we tried to elucidate the relationship between solute and electrical properties by measuring the surface charge decay of charged samples that mixed with PB and various types of solutes and comparing it with the results obtained by various measurements.

Keywords : Electret; Charge decay

エレクトレットは半永久的に電界を形成する物質である。エレクトレットに電界を付加する一般的な方法としてコロナ帯電が挙げられるが、このコロナ帯電による電荷の保持にはサンプルの粘度や電気伝導度、サンプル分子とイオンの相互作用エネルギーなど様々な要素が関係していると考えられている。

従来のエレクトレットの作製には硬い材料が利用されてきたが、我々はポリブテン (PB) を溶媒、ポリプロピレン-グラフト-マレイン酸無水物 (MPP) を溶質 (Fig. 1) として混合することで PB/MPP という液体のような柔軟性を持つエレクトレット (Fig. 2) の作製に成功した [1]。しかし、詳しい帯電メカニズムについては未だに分かっておらず、そのため本研究では PB/MPP の溶質を変更したサンプルを帯電させて表面電位減衰を測定し、量子化学計算で得た結果と比較することにより溶質と帯電の関係を解明することを試みた。

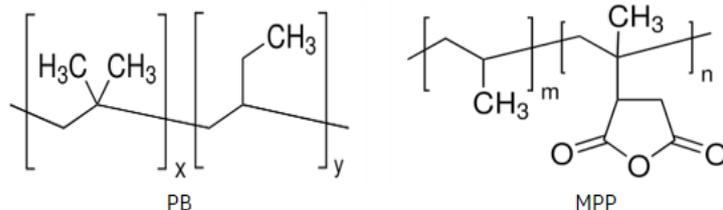


Fig. 1 Structure of PB and MPP



Fig. 2 Photograph of PB/MPP

- [1] T. Endo, R. Komine, H. Hamada, T. Nakamura, R. Ishida and S. Niguma, "Facile preparation and charge retention mechanism of polymer-based deformable electret," *Soft Matter*, vol. 20, no. 29, pp. 5800-5809, 2024.

液体の帯電列測定

(同志社大学理工¹) ○木村 陽介¹・遠藤 太佳嗣¹

Estimation for the triboelectric series of liquids (¹*Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Yosuke Kimura,¹ Takatsugu Endo¹

The triboelectric series determines whether a substance is more likely to be positively or negatively charged at friction of substances. The triboelectric series has thus far focused on solid substances. To the best of our knowledge, only two papers [1] [2] have determined the triboelectric series for liquids. Limited understanding of the triboelectric series for liquids poses a major challenge for the efficiency of triboelectric nanogenerators (TENGs) as flexible energy harvesters using liquids. Recently, several studies have reported that the addition of ionic liquids into the TENG system increases the efficiency of TENGs [3]. Therefore, it is important to determine the triboelectric series of ionic liquids to utilize them for TENGs. In this study, first, an attempt was made to develop an apparatus that can measure the triboelectric series of a liquid. As a result, an apparatus was successfully fabricated with reproducible results of 810 ± 29 pC and 154 ± 6 pC for acetonitrile (12 measurements, 7 days of operation) and acetone (6 measurements, 3 days of operation), respectively.

Keywords : triboelectric charging ;liquid ;triboelectric series

物質同士の接触において、その物質が正・負どちらに帯電しやすいかを決めた順列のことを摩擦帯電列という。摩擦帯電列では、ほとんどの物質が固体であり、我々が知る限り、液体の帯電列を決めた論文は2報 [1] [2]しかなく、液体の帯電列については限られた理解しか得られていない。これは、液体を用いた柔軟なエネルギーハーベスターとしての Triboelectric Nanogenerator (TENG)を効率化する際に大きな課題となる。近年イオン液体と呼ばれる液体を用いると、TENGの効率が上がるという研究が報告されているが [3]、イオン液体に関する帯電列は全く知られていない。したがって、目的に合ったイオン液体を利用するためには帯電列を決定することが重要となる。そこで本研究では、イオン液体の帯電列決定を最終目的として、まず液体の帯電列を測定できる装置の作製を試みた。その結果、アセトニトリル (12回測定・施行日数7日)・アセトン (6回測定・施行日数3日)の帯電量は 810 ± 29 pC、 154 ± 6 pCであり、再現性のある実験装置の製作に成功した。

- [1] T. A.L. Burgo et al., "Where is water in the triboelectric series?," *J. Electrostat*, vol. 80, pp. 30-33, 2016.
- [2] D. S. Kim et al., "A Liquid Triboelectric Series," *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 26, p. 2300699, 2023.
- [3] J. Song et al., "Dual-Enhanced Effect of Ionic Liquid Incorporation on Improving Hybrid Harvesting Properties of Solar and Raindrop Energy," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 7, no. 12, p. 2200664, 2022.

火星模擬土壌付着微生物の検出

(東京工科大¹・JAXA 宇宙研²) ○佐々木 聡¹・國枝 泰希¹・塩谷 圭吾²

Microorganism detection from Mars sand simulant (¹Tokyo Univ. Technol., ²ISAS, JAXA)○ Satoshi Sasaki¹, Taiki Kunieda¹, Keigo Enya²

When conducting astrobiological exploration, the risk of contamination by Earth-originating organisms should be minimized, while achieving high-sensitivity detection with as lightweight equipment as possible. As targets familiar with the definition of life, we chose ATP, a metabolic product, and DNA, the key substance for self-replication. With Mars in mind, we evaluated a system for quantifying model microorganisms (*E. coli*) attached to Mars sand simulant, using ATP and DNA as indicators. Lower limit of detection and the dynamic range were evaluated. We used Mars Global Simulant MGS-1 (Exolith Lab) as soil simulant, added *E. coli* suspension to it, then the soil simulant with *E. coli* was dried. Various configurations of samples with different *E. coli* density—were prepared together with controls. For ATP detection, ATP extraction reagent and luminescence reagent were added to the sample, and bioluminescence measurement was performed. The result suggests significant detection of ATP for samples with *E. coli* density used in this work.¹⁾ For DNA detection, PCR experiments were conducted after alkaline heat extraction of the samples, wherein samples with varying amounts of Mars sand simulant were compared, revealed that the simulant interfered with DNA detection.²⁾ Both ATP and DNA target detection results were compared with that of previously reported "Life Detection Microscope" method³⁾, and advantages were recognized in our methods.

Keywords : Mars sand simulant, ATP, DNA, Life detection

宇宙生命探査ミッションを進める上では、測定対象への地球由来生物混入のリスクを十分念頭に置き、生命の定義と矛盾しない形で、より軽量・小型な装置による計測が求められる。本研究では火星生命探査を意識し、火星模擬土壌に微生物を添加し、その検出を試みた。微生物に含まれる ATP 及び DNA を指標とし、検出下限やダイナミックレンジに関して評価を行った。一定質量の火星模擬土壌 MGS-1 (Exolith Lab) に様々な菌数の大腸菌懸濁液を滴下後、乾燥させたものをサンプルとして使用した。ATP 計測に際し、ATP 抽出試薬および発光試薬を順にサンプルに添加し、一定時間経過後発光強度を計測した¹⁾。DNA 計測に際し、同サンプルからの DNA 抽出のために、熱抽出、アルカリ熱抽出、界面活性剤による抽出、等の方法を試みた。抽出後に増幅された PCR 産物の量は抽出方法に大きく依存していた²⁾。

ATP、DNA いずれを指標とした場合でも、従来報告されてきた Life Detection Microscope と比べ良好な検出下限を示した³⁾。従って本手法は、無人探査機への搭載機器の動作原理選択肢として期待されるのみならず、高感度であるがゆえに、地球に持ち帰られた地球外天体サンプルに対しても、有効な分析法となる可能性を有している。

1) Laboratory experiment of ATP measurement using Mars soil simulant: as a method for extraterrestrial life detection. K. Enya, S. Sasaki, *Anal. Sci.* **2022**, *38*, 725.

2) A polymerase chain reaction experiment using *Escherichia coli* and Mars sand simulant for detection and analysis of extraterrestrial life. K. Enya, S. Sasaki, T. Kunieda, *Life Sci Space Res (Amst)*. **2024**, *42*, 84.

3) Extraterrestrial Life Signature Detection Microscopy: Search and Analysis of Cells and Organics on Mars and Other Solar System Bodies. K. Enya, Y. Yoshimura *et al.*, *Space Sci Rev* **2022**, *218*, 49.

北海道石狩層群石炭の化学的特徴と石油生成の関係

(産総研地調¹・JX石油開発²) ○朝比奈健太¹・中嶋 健¹・吉岡秀佳¹・鈴木祐一郎¹・小林みゆき¹・下川 修司²・服部 泰久²・金子 光好²

Relationship between the Chemical Characteristics of Coal from the Ishikari Formation in Hokkaido, Japan and Oil Production (¹*Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ²*JX Nippon Oil & Gas Exploration Co.*) ○ Kenta Asahina,¹ Takeshi Nakajima,¹ Hideyoshi Yoshioka,¹ Yuichiro Suzuki,¹ Miyuki Kobayashi,¹ Shuji Shimokawa,² Yasuhisa Hattori,² Mitsuyoshi Kaneko²

The chemical composition of oil and natural gas is related to the chemical characteristics of the source rock from which it is produced. The major organic matter in the source rock is insoluble polymers. Therefore, the macromolecular component is expected to dominate the composition of produced hydrocarbons. To clarify the relationship between the chemical characteristics of the source rocks and the produced hydrocarbons, we compared the chemical composition of crude oil from the Yufutsu oil and gas field in south-central Hokkaido with that of coal from the Ishikari Formation, which is the source rock of the crude oil.

In this study, we analyzed six coal samples from the Ishikari Formation. Coal was analyzed for free components that can be extracted with organic solvents and insoluble bonded components, respectively. The bonded component was analyzed by ruthenium oxidation to solubilize the alkane moiety in the coal macromolecule.¹⁾ The analytical results showed that C₂₀₋₂₄ alkanes were predominated in both the free and bonded components. The alkane composition was consistent with the characteristics of the crude oil from the Yufutsu oil and gas field, which is rich in long-chain alkanes. Thus, this study suggests that the chemical composition of crude oil is controlled by the organic composition of its source rock.

Keywords : Coal; Source rock; Kerogen; Ruthenium oxidation

油ガス田から産出する原油や天然ガスの特徴は、それらを産生した根源岩の化学的特徴に起因する。特に、根源岩の有機物の大部分は、不溶性の高分子構造であることから、根源岩の高分子成分が産出する炭化水素資源の成分を支配していると考えられる。本研究は、根源岩の化学的特徴と産生される炭化水素の関係性を明らかにするために、我々は北海道中南部の勇払油ガス田の原油と、その根源岩とされている石狩層群の石炭の化学組成を比較した。

本研究では、石狩層群から採取した6種類の石炭を分析した。石炭の分析は、有機溶媒で抽出可能な遊離態成分と、不溶性の結合態成分をそれぞれ分析した。結合態成分は、ルテニウム酸化により、石炭高分子中のアルカン部位を可溶化することで分析した¹⁾。遊離態成分と結合態成分は、ともにC₂₀₋₂₄アルカンが主成分であった。これらのアルカン組成は、長鎖アルカンが豊富である勇払油ガス田の原油の特徴と調和的であった。したがって、本研究は、原油の化学組成は、その根源岩の有機物組成が支配することを示唆した。

- 1) Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. H. I. Petersen, H. P. Nytoft, *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 558.