

一般セッション(口頭講演) | 1 応用物理学一般: 1.4 エネルギー変換・貯蔵・資源・環境

■ 2023年9月23日(土) 13:30 ~ 17:00 | 会場 B203 (市民会館)

■ [23p-B203-1~13] 1.4 エネルギー変換・貯蔵・資源・環境

藤井 克司(理研)、内田 ヘルムート 貴大(東海大)

13:30 ~ 13:45

[23p-B203-1] Leaf LSCの小型化による収集効率の向上

○鈴木 敦也¹、西村 拓飛¹、藤枝 一郎¹ (1.立命館大理工)

13:45 ~ 14:00

[23p-B203-2] 光線追跡によるLeaf LSCの光学効率の解析

○岡田 康平¹、水野 雄太¹、藤枝 一郎¹ (1.立命館大理工)

◆ 英語発表

14:00 ~ 14:15

[23p-B203-3] Bandgap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskites processed by applying high pressure with shear

○(P)Yongpeng Tang¹, Qing Wang¹, Zenji Horita², Satoshi Iikubo¹ (1.Kyushu Univ., 2.Kyushu Inst. of Tech.)

14:15 ~ 14:30

[23p-B203-4] 酸素発生反応中間体に基づく触媒特性制御

○福島 知宏¹、土本 兼廣²、深澤 元貴³、村越 敬¹ (1.北大院理、2.北大院総化、3.北大理)

14:30 ~ 14:45

[23p-B203-5] X線小角散乱逆モンテカルロ法による燃料電池用電極触媒Pt/CeO₂の微細構造解析

○表 和彦¹、岩田 知之¹、柿沼 克良² (1.リガク、2.山梨大水素・燃料電池ナノ材料研究センター)

14:45 ~ 15:00

[23p-B203-6] PDFによるLi過剰系層状酸化物正極の結晶構造解析

○廣井 慧¹、尾原 幸治¹、大石 昌嗣² (1.島根大材エネ、2.徳島大工)

◆ 奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[23p-B203-7] All perovskite tandem solar cells with an efficiency over 26.5%

○(PC)BI Huan¹, Kapil Gaurav¹, Segawa Hiroshi³, Grigalevicius Saulius², Shen Qing¹, Hayase Shuzi¹
(1.UEC, 2.Kaunas Univ. Tech., 3.Tokyo Univ.)

15:30 ~ 15:45

[23p-B203-8] Sn-9Zn@Al₂O₃コアシェル型相変化マイクロカプセルの開発と蓄熱・放熱耐久性における構造メカニズム

○ジェーム メルバート¹、近藤 美奈子¹、能村 貴宏¹ (1.北大工)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[23p-B203-9] 水中放電駆動型スイマーの検討

○荒井 裕貴¹、杉岡 秀行¹ (1.信州大工)

◆ 奨励賞エントリー

16:00 ~ 16:15

[23p-B203-10] 水中放電を用いた噴射型微小飛行体の提案

○角田 希¹、荒井 裕貴¹、杉岡 秀行¹ (1.信大工)

◆奨励賞エントリー

16:15 ~ 16:30

[23p-B203-11] 核沸騰を利用した二相型Büttiker-Landauerラチェットポンプの提案

○宮内 惇¹、杉岡 秀行¹ (1.信州大工)

◆奨励賞エントリー

16:30 ~ 16:45

[23p-B203-12] 沸騰現象に起因するスパイラル構造ポンプの実験検証

○杉立 翼¹、秀行 杉岡¹ (1.信州大工)

◆奨励賞エントリー

16:45 ~ 17:00

[23p-B203-13] 渦電流発熱による熱対流を用いたボートの提案

○武田 良¹、杉岡 秀行¹ (1.信州大工)

Leaf LSC の小型化による収集効率の向上

Enhancement of collection efficiency by downsizing Leaf LSCs

○(M2)鈴木敦也, (M2)西村拓飛, 藤枝一郎 (立命館大理工)

○A. Suzuki, H. Nishimura, I. Fujieda (Ritsumeikan Univ.)

E-mail: fujieda@se.ritsumeai.ac.jp

Luminescent Solar Concentrator (LSC)は、蛍光板に入射した外光を蛍光に変換し、端面に太陽電池を配置して光電変換する[1]。その性能は幾何学的な集光倍率 G_{geo} （入射面と太陽電池の面積比）と光学効率 η_{opt} （入射した光子数と太陽電池に到達する光子数の比）の積で決まる。 η_{opt} は入射光の吸収率 η_{abs} と収集効率 η_{col} （生成された蛍光が太陽電池に至る確率）の積に等しい。LSCを大型化すると G_{geo} は増加するが η_{opt} が減少する。この原因は自己吸収による蛍光の損失である[2]。Leaf LSCでは、蛍光板の側面に蛍光ファイバを配置して、2段階で外光を蛍光に変換する。従来のLSCに比べて、 G_{geo} は格段に高くなるが η_{col} が低い点が課題である[3]。

自己吸収を低減するには蛍光板を小型にして蛍光の伝搬距離を短くすればよい。ここでは、蛍光ファイバ（直径1.5 mm）を2種の蛍光板（厚さ2 mm）に組み合わせ、辺の長さが異なるLeaf LSCを構成した（図1）。蛍光板の端面は研磨処理のみとし、蛍光ファイバの下部には反射板（幅10 mm）を配置した。蛍光板の1点にレーザー光（波長450 nm、直径1 mm）を照射して η_{col} を測定した。励起点を変化させてこの測定を繰り返し、平均値 $\overline{\eta_{col}}$ を算出した。図2に示すように、 $\overline{\eta_{col}}$ は辺の長さの増加と共に減少し、自己吸収が完結すると一定の値に近づく。

従って、辺の短い蛍光板を用いて複数の蛍光ファイバの出力を透明な導光体へ結合すれば、高い G_{geo} を維持したまま η_{opt} を向上させることができる。

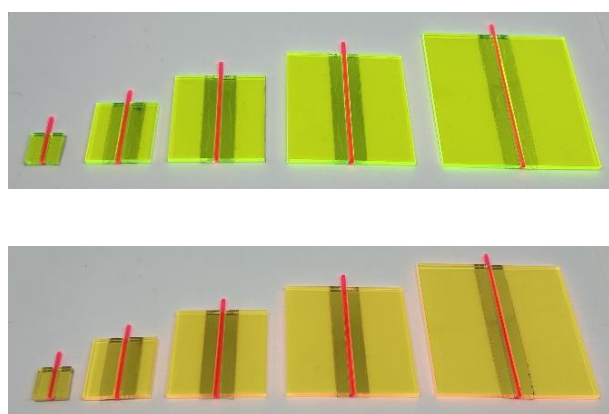


Fig. 1. Photographs of green and orange Leaf LSCs with various lateral dimensions.

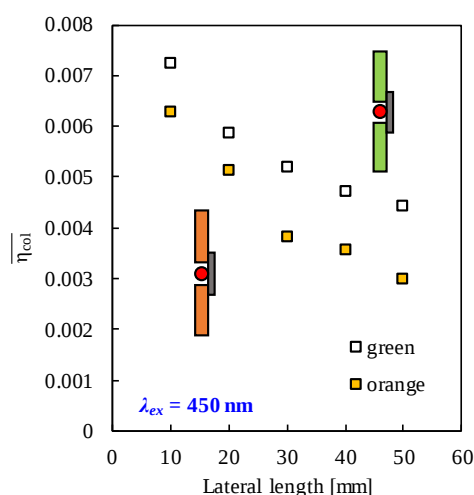


Fig. 2. Average collection efficiency of the Leaf LSCs in Fig. 1 measured by exciting single spots with a laser beam of 1mm diameter at 450 nm.

- [1] W. H. Weber and J. Lambe, Appl. Opt. **15**(10), 2299-2300 (1976).
- [2] F. Meinardi, et al., Nat. Rev. Mater. **2**, 17072 (2017).
- [3] H. Nishimura et al., accepted for publication in Opt. Express.

光線追跡による Leaf LSC の光学効率の解析

Ray tracing simulation for the optical efficiency of Leaf LSCs

○(M2)岡田康平, (M2)水野雄太, 藤枝一郎 (立命館大理工)

○K. Okada, Y. Mizuno, I. Fujieda (Ritsumeikan Univ.)

E-mail: fujieda@se.ritsumei.ac.jp

LeafLSC [1]は, 蛍光板の側面に蛍光ファイバを配置して外光を 2 段階で蛍光に変換する. 従来の LSC に比べて幾何学的な集光倍率が格段に増加するが, 光学効率 η_{opt} (入射する光と太陽電池に至る蛍光の光子数の比) は小さくなる. η_{opt} は入射光の吸収率と収集効率 η_{col} (生成された蛍光が太陽電池に至る確率) の積に等しい. η_{col} は励起点の座標に依存する.

ここでは光線追跡により実験結果[2]の再現を試みた. 解析の幾何条件は実験条件 (厚さ 2mm, 一辺 50mm の正方形) に合わせた. 蛍光材料に関わる入力パラメータを図 1 に示す. 蛍光板の減衰係数 μ は, 分光光度計で測定した分光透過率から算出した. 蛍光ファイバについては, 1 点を励起して端面から出力される蛍光のスペクトルを記録し, 特定の波長の出力を伝搬距離の関数として Lambert 則で近似して μ の絶対値を求めた. 次にこれを定数倍して波長依存性を文献[3]の値に一致させた. 発光スペクトル S_{em} は実測した. 光線追跡には LightTools [4]を用いた. 波長 450nm の光で蛍光板の 1 点 (直径 1mm) を励起し, 蛍光ファイバから出力される光を検出して η_{opt} を算出した. 励起点 (x, y) (図 2 中の図を参照) を変化させてこの解析を繰り返した. 結果を実験値と共に図 2 に示す. 励起点の x 座標と y 座標が増加すると η_{opt} が減少する傾向が再現されている. 蛍光の伝搬距離と共に η_{opt} が減少するのは, 蛍光が蛍光材料自身によって吸収されるためである.

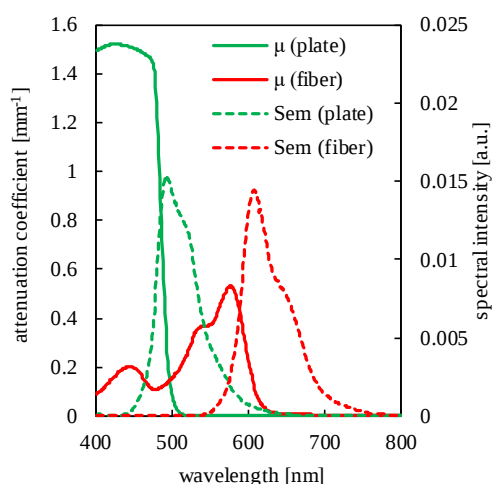


Fig. 1. Material parameters of the luminescent plate and the fiber used in this simulation: attenuation coefficient (solid curves) and emission spectrum (broken curves).

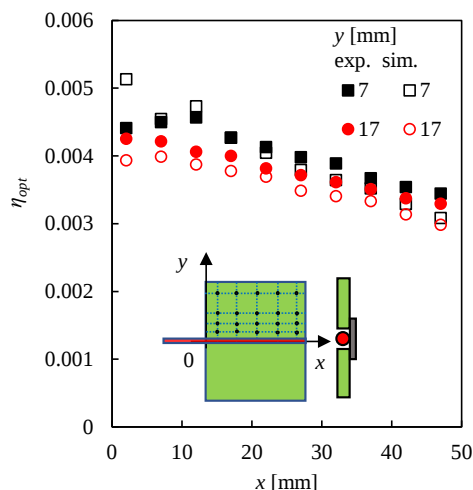


Fig. 2. Comparison of simulated optical efficiency (open markers) with experiment (solid markers). The inset shows the definition of the coordinate system and the positions of the single spot excitation.

- [1] H. Nishimura et al., accepted for publication in Opt. Express.
- [2] 鈴木, 他, 本講演会.
- [3] O. ten Kate, et al., Appl. Opt. **53**(23), 5238–5245 (2014).
- [4] M. Zollers, Phosphor modeling in LightTools. LightTools White Paper. 2011.(available online).

高圧下せん断ひずみ加工した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ のバンドギャップ

Bandgap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskites processed by applying high pressure with shear strain

九州大学¹, 九州工業大学² ○(P)唐 永鵬¹, 王 青¹, 堀田 善治², 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, Kyushu Institute of Technology², °Yongpeng Tang¹, Qing Wang¹, Zenji Horita²,
Satoshi Iikubo¹

E-mail: tang.yongpeng.373@m.kyushu-u.ac.jp

$\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})\text{SnI}_3$, a lead-free halide perovskite, has been recognized as a potential solar cell and thermoelectric material for printed electronics, due to its large absorption coefficient, high charge carrier mobility, long diffusion length of charge carriers and ultralow thermal conductivity. Lü et al. processed MASnI_3 by applying a high hydrostatic pressure up to 31 GPa and proved that the structural stability and electrical conductivity of MASnI_3 improved after compression [1]. In this study, the bandgap of MASnI_3 is studied by combined ultraviolet-visible light diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis) and first-principles calculations (DFT) after processed by the high-pressure torsion (HPT) method [2].

As schematically shown in Fig. 1 (a), HPT processing is an effective technique for simultaneously introducing high pressure and large shear strain to a sample by rotating the two anvils with respect to each other. The UV-Vis spectra show that the light absorbance increases with increasing the pressure and the number of turns as shown in Fig. 1 (b). DFT are also used to investigate the electronic band structures properties under different hydrostatic pressures as shown in Fig. 1 (c). The calculated bandgaps are 0.953, 0.349 and 1.600 eV for MASnI_3 at 0, 2 and 6 GPa, respectively, compared with the calculated bandgaps using the GGA exchange–correlation, which are 0.703, 0 and 1.389 eV at 0, 2 and 6 GPa, respectively.

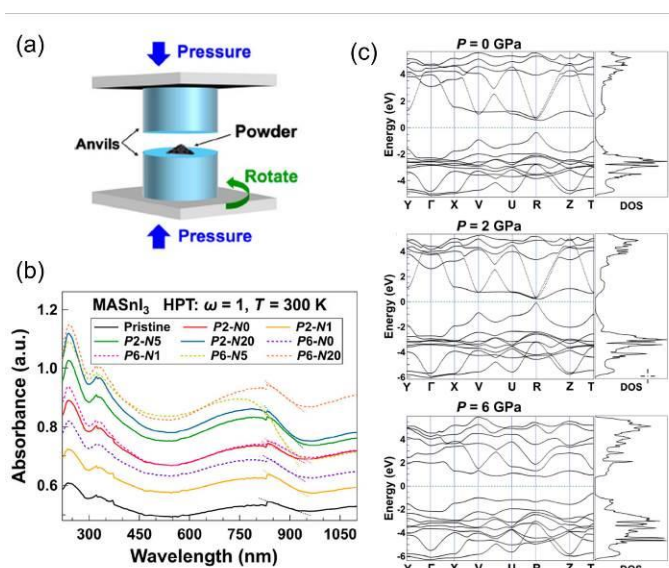


Figure 1. Band structure of MASnI_3 after HPT processing. (a) Schematic illustration of HPT; (b) UV-Vis spectra of MASnI_3 samples processed under different conditions. and (c) Calculated HSE band structures and DOS of a pseudo-cubic MASnI_3 model at 0 GPa, 2 GPa and 6 GPa.

[1] X. Lü, Y. Wang, C.C. Stoumpos, Q. Hu, X. Guo, et al., Adv. Mater. 28 (2016) 8663–8668.

[2] Q. Wang, Y. Tang, Z. Horita, S. Iikubo, Mater. Res. Lett. 10 (8) (2022) 521-529.

酸素発生反応中間体に基づく触媒特性制御

Promotion of oxygen evolution catalytic activity of based on the reaction intermediate

北大院理¹, 北大院総化², 北大理³ ○福島 知宏¹, 土本 兼廣², 深澤 元貴³, 村越 敬¹

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University.

○Tomohiro Fukushima, Kenko Tsuchimoto, Motoki Fukasawa, Kei Murakoshi

E-mail: tfuku@sci.hokudai.ac.jp

【序論】 水電解による水素製造は持続可能なエネルギー社会に向けて重要であるが、酸素発生反応 (OER: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) が反応を律速することが知られている。特に OER においては、4 つの中間体が関与する反応であるために、効率的な触媒のためには反応機構制御が必要となる。我々はこれまでに OER においてナノ構造電極を用いた際に異なる反応機構にて反応が進行することから、構造制御に基づく中間体制御により反応の活性化を見出している。¹ 本研究においてはナノ構造電極による中間体の高感度検出による触媒特性の制御を目的として研究を行った。

【実験】 干渉露光法を利用することによって、Ni ナノホール構造を作成した。アルカリ性条件下において電気化学電位を制御しながら、ラマン分光計測を行い中間体の電気化学電位依存性に関して検討した。定電位での電流計測を触媒活性評価の検討を行った。Python により機械学習プログラムを開発し、反応速度式における熱力学、速度論パラメータを最適化した。

【結果と考察】 電流-電位曲線を利用して、OER における速度論的応答に関して機械学習を利用して検討した。反応パラメータの網羅的探索を可能とし、反応経路が複数存在することを明らかにした。そこで、Ni ナノホール構造において実際の反応中間体の観測を行った。得られたラマンスペクトルを Figure に示す。Ni-O 伸縮 (556 cm^{-1}) および Ni-O 変角振動 (478 cm^{-1}) に由来する信号を観測し、さらには微弱ながらも活性酸素に由来する信号を観測することに成功した ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$)。これらの挙動は Ni 板においては観測されず、ナノ構造電極での特異な相互作用状態が示された。電気化学電位に依存してラマン散乱強度の増大が観測され、表面酸化に伴って反応種の強度増大が観測された。さらには電解質の反応条件を弱アルカリ条件における緩衝電解質水溶液、非緩衝電解質水溶液など反応条件を変化させたときにおいても、中間体の増強とともに電流密度の増大が観測された。

以上の検討から電極の構造化を利用した反応中間体の制御とそれに基づく触媒特性制御を見出した。

[1] K. Suzuki, *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 12, 4374.

[2] T. Fukushima, M. Fukasawa, K. Murakoshi, *submitted*.

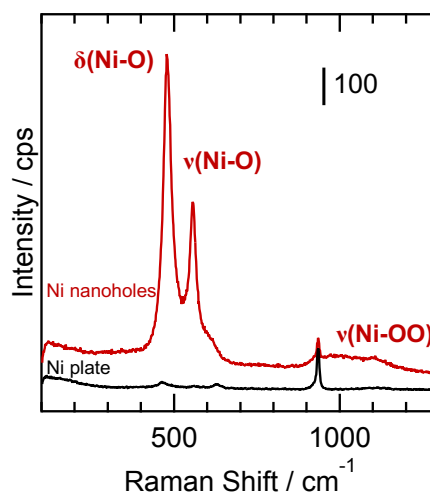


Figure. ラマンスペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 633\text{ nm}$, $t = 10\text{ s}$, $I = 1\text{ mW}$). 1 M NaClO_4 3 mM NaOH , $\text{pH} = 11$, $E = 1.75\text{ V vs. RHE}$.

X線小角散乱逆モンテカルロ法による燃料電池用電極触媒 (Pt/CeO₂) の微細構造解析

Microstructural Analysis for Pt/CeO₂ Fuel Cell Electrocatalysis by Small Angle X-ray Scattering with Reverse Monte-Carlo Method

リガク¹, 山梨大水素・燃料電池ナノ材料研究センター², [○]表 和彦¹, 岩田 知之¹, 柿沼 克良²

Rigaku Corp.¹, Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center, Univ. of Yamanashi²,

[○]Kazuhiko Omote¹, Tomoyuki Iwata¹, Katsuyoshi Kakinuma²

E-mail: omote@rigaku.co.jp

水素を燃料とする燃料電池は、カーボンニュートラルを実現するための重要なエネルギー源として利用され、更なる高効率・高出力・高耐久を目指した研究開発が活発に行われている。その中でも、エネルギー変換を担う触媒として使われている高価な Pt 金属をいかに有効に活用するのかという点は、大きな課題となっている。そのために、従来から広く使われているカーボン系の担体だけでなく、例えば、Gd をドープした CeO₂ を担体に用いた Pt 系が優れた触媒性能を示すことが報告されている[1]。これら触媒の局所的な構造は、TEM などにより詳細に調べられているが、平均構造としてはガス吸着法による比表面積、細孔容積や細孔分布などの解析が主であった。触媒性能に重要な影響を与える触媒・担体粒子の凝集状態やその 3 次元 (3D) 的な位置情報はナノメートルスケールでの正確な分析が必要であるものの、現状では FIB-SEM による 4 nm ピッチレベルでの破壊分析に頼らざるを得なかった。これに対し、我々は X 線小角散乱 (SAXS) と逆モンテカルロ (RMC) 法を組み合わせ、各ナノ粒子の 3 次元的な凝集構造を構築し、1 ナノメートルレベルの分解能を有する凝集体の平均構造を推定する方法を開発した[2]。具体的には、セルサイズ 400 nm のボックス内に CeO₂ および Pt の各ナノ粒子をそれぞれ 10 000 個および 200 000 個程度 (これらの正確な数は試料の密度と Pt の含有量から算出) 配置した際の SAXS パターンを計算し、測定データと一致するまで粒子配置の変更を繰り返す試行を実施した。その際、均一に分散した Pt ナノ粒子の組成についても最適化できることがわかった。結果として得られた散乱パターンと 3 次元構造を下図に示す。講演では、Pt 触媒組成の推定、CeO₂ および Pt ナノ粒子の凝集状態の可視化、など本研究によって明らかになった点について報告する。

本研究の一部は NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／共通課題解決型基盤技術開発／高効率・高出力・高耐久 P E F C を実現する革新的材料の研究開発事業」の支援を受けた。関係各位に感謝する。

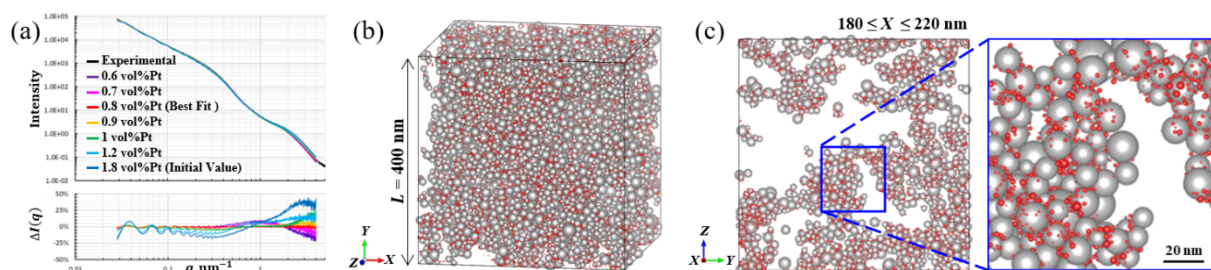


Fig. (a) Experimental and simulated SAXS patterns with varying Pt concentration. Simulated pattern with optimized Pt concentration is shown by red solid line. (b) Obtained 3D structure (CeO₂: gray, Pt: red), (c) Sliced (40 nm in thick) and expanded images are also shown.

参考文献

- [1] G. Shi, *et al.*, J. Catalysis, **407** (2022) 300-311.
- [2] K. Omote and T. Iwata, J. Appl. Cryst., **54** (2021) 1290-1297.

PDF による Li 過剰系層状酸化物正極の結晶構造解析

Crystal structural analysis for Li-rich layered oxide cathode materials

by using pair distribution function

島根大材エネ¹, 徳島大工² ○廣井 慧¹, 尾原 幸治¹, 大石 昌嗣²Shimane Univ.¹, Tokushima Univ.²

E-mail: s_hiroi@mat_shimane-u.ac.jp

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn) で記述される Li 過剰系層状酸化物 (Li-rich layered oxides, LLO) は、250 mAh/g 以上の充放電容量を示すことから、次世代のリチウムイオン二次電池正極の有力な候補として期待されている。LLO は初期充電過程に電位平坦部が生じるが、以後の充放電過程では平坦部が消失することから、初期充電によって不可逆的な構造変化が伴っていることが示唆される。初期充電過程での構造再配列することで高容量を発現することから、この構造変化を理解し制御することによって、LMO-NCM 複合材料の耐久性・充放電容量の向上に寄与すると期待できる。

本研究では、LLO が呈する高い充放電容量の起源を原子配列の観点から明らかにすることを目的として、LLO を対象とした atomic pair-distribution function(PDF)による局所構造解析を行なった^[1]。定対象の LLO 試料は、前駆体の遷移金属炭酸塩を液相法にて作製し、得られた前駆体と Li 源を固相法により合成した。本材料の PDF を得るために、SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 にて X 線全散乱測定を実施した。充放電過程に伴う構造変化を追跡するために、pristine, 1st charge, 1st discharge, 20th charge, 20th discharge のほか、初期充電の電位平坦部が現れる直前の状態である half charge を含めた 6 状態に対する測定を行なった。測定によって得られた PDF を利用し、結晶 PDF 解析を行うことで、各充放電状態の LLO の結晶構造パラメータを高確度で決定した。Figure 1 は本研究で仮定した空間群 $R\bar{3}m$ に存在する原子占有サイトと、充放電過程による各サイト上の遷移金属イオン占有率の変遷を示したものである。この結果から、充電によって正極中の Li イオン濃度が低下することで、遷移金属イオンが Me 八面体サイトから Li 四面体サイトに移動することがわかった。LLO の Li 層を占有する遷移金属イオンは層状構造の崩壊を防ぐためのピラーとして働くと考えられるが、この結果は Li イオン濃度変化に対応するピラーが存在することを示唆する結果である。講演では、本研究で実行した結晶 PDF 解析の詳細とピラー構造による高充放電容量実現のメカニズムを議論する。

[1] S. Hiroi et al., *Small* **18**(42), 2203412 (2022).

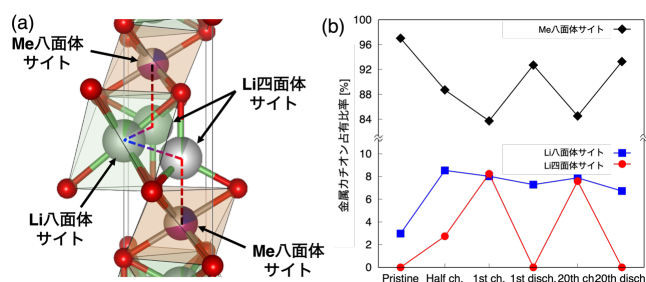


Fig. 1 (a) $R\bar{3}m$ の原子占有サイト。(b) 遷移金属全体に対する各原子サイト上の遷移金属占有割合の変化。

All perovskite tandem solar cells with an efficiency of over 26.5%

Huan Bi^{1*}, Gaurav Kapil¹, Hiroshi Segawa³, Saulius Grigalevicius², Qing Shen¹, and Shuzi Hayase¹

¹ The University of Electro-Communications

² Kaunas University of Technology

³ The University of Tokyo

*e-mail: hbi.trans.sci@uec.ac.jp

The efficiency of the lead perovskite solar cells (Pb-PVK-PV) is now over 25% (1,2). Tandem cells consisting of the Pb-PVK-PV as the top cell and Si solar cells as the bottom cells have attracted attention as solar cells with an efficiency higher than Pb-PVK-PV. The certified efficiency is now 32.5% (2). In addition, especially, all perovskite tandem solar cells have an advantage over the tandem cells consisting of Pb-PVK-PV(top)/inorganic solar cells(bottom) from the viewpoint of flexible tandem solar cells because the low temperature-printable process fabricates both top and bottom cells. 28% efficiency has been reported as the all-perovskite tandem solar cells (1).

The all-perovskite tandem solar cells comprise Pb-PVK PVs as the top cells and tin-lead alloyed perovskite solar cells (SnPb-PVK-PV) with the bottom layer. The former is the Pb-PVK-PV with a wide bandgap of 1.77 eV ($\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_{1.8}\text{Br}_{1.2}$), and the latter is the SnPb-PVK-PV with a narrow bandgap of 1.25 eV ($\text{Cs}_{0.025}\text{FA}_{0.475}\text{MA}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_{2.925}\text{Br}_{0.075}$). The structure of the top cells is as follows: HTL/($\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_{1.8}\text{Br}_{1.2}$)/C60. The bottom layer is composed of HTL/($\text{Cs}_{0.025}\text{FA}_{0.475}\text{MA}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_{2.925}\text{Br}_{0.075}$)/C60. ALD-SnO₂/IZO was used as the interlayer of the top and bottom cells. The ALD-SnO₂ was employed to decrease the spatter damage against the Pb-PVK-PV during the preparation of the IZO layer. We have already reported the SnPb-PVK solar cells with 23.3% (3). The bottom layer was prepared by the method previously reported (3).

The top layer for the perovskite/Si tandem solar cells is around 1.6 eV. However, in the case of the all-perovskite tandem solar cells, Pb-PVK-PV with a 1.7-1.8 eV band gap was needed. The band gap is wider than the Pb-PVK-PV, showing higher efficiency over 25% (bandgap: 1.55-1.6 eV). The re-optimization of the solar cell structure was needed. We investigated the relationship among the structure of the HTL, the band energy diagram, and the solar cell efficiency, and we optimized the top cell structure. This presentation discusses the relationship between band energy alignment, carrier dynamics, and solar cell efficiency. Finally, the tandem cell with an efficiency of over 26.5% is reported.

Reference

1. Martin Green, et al., Prog Photovolt Res Appl, 2022;30:687–701, Efficiency Table 60.
2. NREL 2021 <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
3. G. Kapil, T. Bessho, Y. Sanehira, S. R. Sahamir, M. Chen, A. K. Baranwal, D. Liu, Y. Sono, D. Hirotani, D. Nomura, K. Nishimura, M. A. Kamarudin, Q. Shen, H. Segawa, S. Hayase ACS Energy Lett. 2022, 7, 966-974.

Sn-9Zn@Al₂O₃ コアシェル型相変化マイクロカプセルの開発と蓄熱・放熱 耐久性における構造メカニズム

Development of Sn-9Zn@Al₂O₃ core-shell as micro-encapsulated phase change material
and its structural mechanism for thermal storage and release durability

北大工 °ジェーム メルバート, 近藤 美奈子, 能村 貴宏

Hokkaido Univ.¹, °Melbert Jeem¹, Minako Kondo, Takahiro Nomura

E-mail: m_jeem@eng.hokudai.ac.jp

金属や合金系相変化物質(PCM)粉末をマイクロカプセル化した相変化マイクロカプセル(MEPCM: Micro-encapsulated PCM)は、高い熱伝導性と蓄熱密度を持ち、蓄熱体への成型[1]や触媒との複合化もできる有望な蓄熱材料である。これまでの MEPCM 製造法は化成処理および焼成処理法に依存してきたが、量産化にておいて一部課題を抱えている。本研究では、新たな解決策としてハイブリダイゼーション・システムを基盤に据えた高速気流中衝撃法(High-speed impact Blending, HIB)に着目した。低～中温度域で利用可能な PCM として、融点 199℃の Sn-9wt.%Zn を選択し、該当システムによる α -Al₂O₃ シェル形成による MEPCM の構築を試みた。また、MEPCM の実用化に向けて、蓄放熱の繰り返し試験を実施した。繰り返し試験後の耐久性における構造メカニズムを解明するために、電子顕微鏡を用いて原子レベルの観察を行った。

HIB 法は奈良機械製作所製(NHS-0)のハイブリダイゼーション・システムを用いた。ここで予備混合した粒子を高速のブレード付きローターで繰り返し衝突させ、衝撃力によりコア粒子(Sn-9wt.%Zn)とシェル粒子(α -Al₂O₃)(Sn-9Zn@ α -Al₂O₃)を固着させる。Sn-9Zn 粉末(ϕ : 10~38 μ m)と α -Al₂O₃ (ϕ : 300 nm)を体積比 8:2 の比率で混合し、ハイブリダイゼーション・システムにて周速度 80m・s⁻¹、処理時間 3min で HIB を実施した。煅焼処理条件有無の熱的安定性を調査するために、熔融・凝固過程における 1000 回の繰り返し試験を行った。繰り返し試験前後の潜熱量を TG-DSC で測定した。構造解析は SEM 表面・断面観察、XRD で行なった。Sn-9Zn/ α -Al₂O₃ 界面部で形成された酸化膜の構造メカニズムを解明するために、FIB を用いて MEPCM を断面化し、STEM にて原子分解能観察を行った。

HIB 法を用いて α -Al₂O₃ シェル厚さを約 2 μ m に制御できた。その特性を制御する重要なパラメータには、300℃、500℃、800℃での煅焼処理が必要だった。これにより、 α -Al₂O₃ シェル被覆の耐久性が強化され、1000 回サイクルの熔融・凝固試験に対する耐久性が上がった。煅焼処理した MEPCM では、XRD 測定より ZnO の形成、STEM 観察より ZnO がナノ粒子形状であることが確認された。これは、熔融・凝固過程を 1000 回繰り返し中、ZnO が外殻に向かって移動し、 α -Al₂O₃ との増強酸化層を形成し、結果的に MEPCM のシェル被覆の耐久性を更に強化する現象がわかった。講演では、HIB 法の詳細を説明すると共に、シェル被覆の耐久性における詳細な構造の解析結果を紹介する。

参考文献 [1] Hiroki, S. *et al.*, *Appl. Energy*, **265**, 114673 (2020).

水中放電駆動型スイマーの検討

Proposal of swimmer driven by electrical discharge in water

信州大工¹, [○](M2) 荒井 裕貴¹, 杉岡 秀行¹

Shinshu Univ.¹, [○]Arai yuki¹, Hideyuki Sugioka¹

E-mail: 22w4005g@shinshu-u.ac.jp

放電現象は医療やプラズマスプレーなど幅広い分野から注目され研究対象とされてきた。そこで我々の研究室では、水中放電による爆発的な気化現象を利用した固体発射装置を提案した[1]。しかしこの水中放電を利用した装置の応用例はいまだ進められていない。そのため本報告では水中放電を利用した水面を走行するスイマーを提案し、性能について検討した結果を報告する。具体的には、三角形の PET フィルムとアルミホイルでスイマーを作成し、平行銅電極を取り付けた流路間に浮かべた。この銅電極間に約 70 kV の直流電圧を印加することで、銅電極とアルミ電極間に放電を発生させ推進力を得た。このスイマーは平行銅電極内にあれば連続的に放電現象が起こるため移動し続ける。結果として 5 回の放電により約 27 cm 移動し、この時のスイマーの最大速度は約 14 cm/s を得た。この装置は将来的に水上を高速移動する技術や新たな輸送手段として応用される可能性がある。

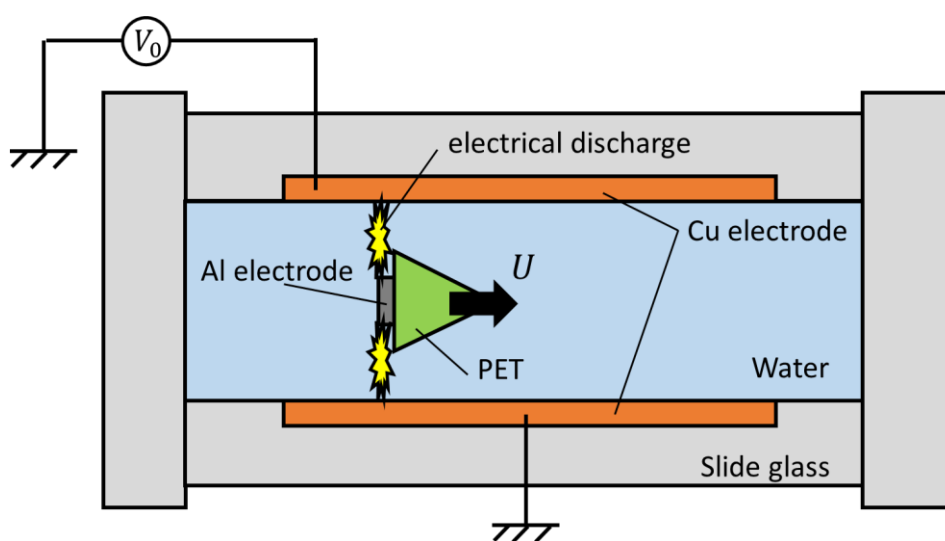


Fig1: Schematic view of experimental setup

【参考文献】

[1] H.Sugioka, K.Murata, Y.Arai, Physics of Fluids 35, 054105 (2023).

【謝辞】

本研究は一部、JSPS 科研費 Grant number JP21K18698 の助成を受けております。

水中放電を用いた噴射型微小飛行体の提案

Proposal of micro aero vehicle using electrical discharge in water

信州大工¹, 複雑熱流体研² ○(B)角田 希¹, 荒井 裕貴² 杉岡 秀行³,

Shinshu Univ.¹, Complex Fluid and Thermal Engineering Lab.², °Nozomi Kakuda¹, Yuki Arai²,

Hideyuki Sugioka³

E-mail: 19t4020a@shinshu-u.ac.jp

放電現象は滅菌や金属加工などの様々な用途で活用されている。我々の研究室では水中での放電により水滴が水面上に打ち上げられる現象を利用した固体発射装置を報告した[1]。しかし水中放電による液滴の噴出を利用した発射装置では固体に推力を与え続けることができない。そこで本報告では放電機構を内部に備えた微小飛行体を提案し、その飛行体の性能について検証する。具体的には水を注入した管にエナメル線を配置し、電圧印加による水中放電によって管内から水を吐出させ推進力を得た。また L 字型の管を用いることで管上部の水が重力によって放電部に供給されるため、再度の放電で駆動することが可能である。また、水は吐出口付近の表面張力によって管内に保持されている。提案する飛行体は最大 4 回水を吐出して動き続けた。このときの最大速度は約 0.4 m/s である。この技術は新たなエンジンとして応用できると考えている。

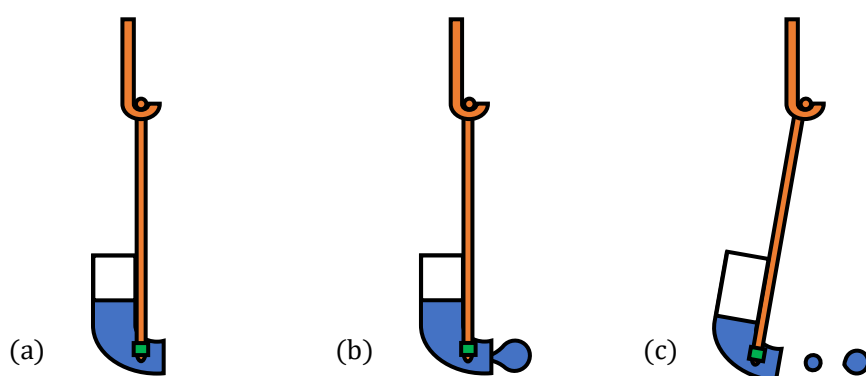


Fig1 Motion of micro aero vehicle using electrical discharge in water. (a) initial state. (b) electrical discharge. (c) ejection of water.

【参考文献】

[1] Hideyuki Sugioka, Katsuaki Murata, Yuki Arai. “Launching phenomenon of a centimeter-scale solid object using explosive boiling due to electrical discharge in water”. Physics of Fluids. 35. 054105(2023)

【謝辞】

本研究は一部、JSPS 科研費 Grant number JP21K18698 の助成を受けております。

核沸騰を利用した二相型 Büttiker-Landauer ラチェットポンプの提案

Proposal for a two-phase Büttiker-Landauer ratchet pump using nucleate boiling

信州大工¹, (M2)宮内 惇¹, 杉岡 秀行¹

Shinshu Univ.¹, ○Atsushi Miyauchi¹, Hideyuki Sugioka¹

E-mail: 22w4067g@shinshu-u.ac.jp

工場排熱などの未利用熱のエネルギーの活用は重要な課題となっている。そのため、ライデンフロスト現象を利用した発電用エンジン[1]などが報告されてきた。しかし、ライデンフロスト現象は膜沸騰温度領域で起こる現象であり、瞬間的に 1 GW/m^2 程度の熱流束を必要とする。そこで我々は膜沸騰現象よりも低い温度で起こる核沸騰現象や対流現象を利用した研究を進めてきた。特に、核沸騰領域で可動するプラスチックフィルムを利用したポンプの研究[2]や固定斜め構造を利用したポンプの研究[3]を進めてきた。また対流現象を利用した光駆動型 Büttiker-Landauer ラチェットポンプ[4]の研究を行ってきた。ここで、Büttiker-Landauer ラチェットとは、周期的な温度勾配から機械的仕事を取り出す熱エンジンであり、ポンプ等の効率化に有用である。しかしながら、沸騰現象を利用した二相型 Büttiker-Landauer ラチェットポンプの可能性は未だに検討されていない。したがって本報告では、核沸騰現象を利用した気泡による気相と液相の密度差からなる流れを利用した二相型 Büttiker-Landauer ラチェットポンプを提案し、実験検証した結果について報告する。具体的には、銅板上にアップダウン構造をもつポリカーボネートを配置し、下部の銅板を加熱することで気泡を発生させ、流体が上昇する流れをつくり、上部で流体を冷やすことで下降する流れをつくるというポンプである。このポンプは沸騰後の熱源の温度が 115°C のとき、流速は約 13 mm/s になるということが分かった。また、沸騰が起こらない温度領域(熱源の温度 80°C)でも流れが発生していることを確認し、流速は約 1 mm/s になるということが分かった。このポンプは幅広い温度領域で利用できる可能性がある。

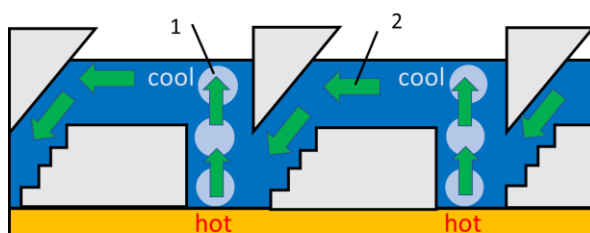


Fig1: Conceptual diagram of a two-phase pump using nucleate boiling (1: bubble 2: net flow)

[参考文献]

- [1] G G. Wells, et al. *Applied Energy* 287, 116556 (2021)
- [2] H. Sugioka, N. Higuchi, and Y. Someya. *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, 108001 (2021)
- [3] H. Sugioka, and A. Miyauchi. *Physics of Fluids* 35, 024102 (2023)
- [4] H. Sugioka, S. Hatanaka, and Y. Someya. *Appl. Phys. Lett.* 120, 123901 (2022)

沸騰現象に起因するスパイラル構造ポンプの実験検証

Experimental verification of spiral structure pumps using boiling phenomena

信州大工¹, ○(M1)杉立 翼¹, 杉岡 秀行¹

Shinshu Univ.¹, °Tsubasa Sugitate¹, Hideyuki Sugioka¹

E-mail: 23w4035b@shinshu-u.ac.jp

熱界面現象を用いて熱を力学的エネルギーに変換するデバイスが注目されている。例えば、Linkeらは、Leidenfrost現象を用いることでのこぎり状の表面において液滴を一方向に自己推進することを示した[1]。これを用いることで電気を必要としないポンプ等が実現できる可能性がある。しかし、Leidenfrost現象は瞬間的に非常に大きな熱流束が必要であり、応用範囲に限られるおそれがある。そこで我々は核沸騰から遷移沸騰領域において作動するヒートエンジンの提案を行い[2]、波状運動[3]や回転運動[4]をするデバイスを報告してきた。しかし、核沸騰から遷移沸騰領域において作動する単純な非対称構造を用いたポンプは実現していない。そこで、本報告ではスパイラル構造を用いた核沸騰から遷移沸騰領域で作動するポンプを提案し、実験検証した結果を報告する。具体的には、円錐形状のスパイラル構造に加工したニクロム線を流路に固定しポンプとした。これにDC電源で12Vの電圧を印加したところ、消費電力 $P = 94.8$ Wの時、最大流速 $V_m = 49.1$ mm/sの流れを観測した。ここで、ポンプ作用は泡の発生の対称性を崩したことによって生まれたと考えている。

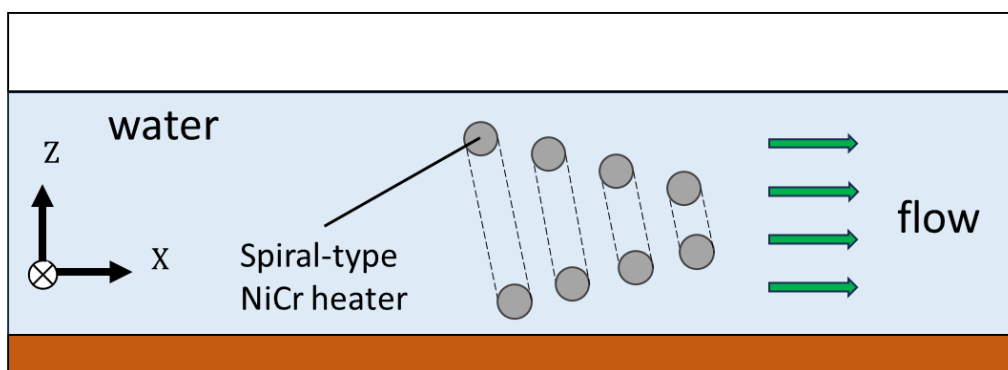


Fig.1: Experimental equipment for spiral type pump

[参考文献]

- [1] H Linke et al, “Self-propelled Leidenfrost droplets “Phys Rev. Left, 96:154502, (2006).
- [2] H. Sugioka and M. Kubota. Journal of the Physical Society of Japan, 89:064402, (2020).
- [3] H. Sugioka, W. Tomita, and M. Tanaka. Journal of Applied Physics, 129:244701, (2021).
- [4] H. Sugioka and M. Tanaka. Journal of the Physical Society of Japan, 90:084401, (2021)

渦電流発熱による熱対流を用いたボートの提案

Proposal of a boat with thermal convection due to eddy current heating

信州大工¹, ○(M2) 武田 良¹, 杉岡秀行¹

Shinshu Univ.¹, °Ryo Takeda¹, Hideyuki Sugioka¹

E-mail: 22w4047b@shinshu-u.ac.jp

マイクロロボットやマイクロスイマーは、医療応用や、水面での微細なアセンブリ等への応用が期待され、注目されている。しかし、そのようなマイクロロボットのアクチュエータに外部からエネルギーを供給し、繋がれていない状態で駆動できるようにすることは重要な課題である。そこで、我々は磁場でエネルギーを供給し、熱駆動することを考えた。本報告では渦電流発熱[1]による熱対流を用いたボートを提案し、その性能を評価した結果について報告する。具体的には、水中の導体に交番磁場を印加することで、導体に渦電流を発生させ導体を加熱した。そして、導体の発熱によって発生する対流を使ってボートを移動させた。より詳細には、 $12 \times 10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ の銅板を、 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の亚克力樹脂に対し 45° で接続し水面に浮かべた。その後、鉛直方向にピーク値 13.6 mT, 周波数 11.7 kHz の交番磁場を印加した。その結果、ボートが約 1.2 mm/s で推進することを確認した。これは、ボートが発生した対流に乗ったためであると考ええる。さらに、磁場を 6.8~13.6 mT で変化させて駆動させた結果、ボートの移動速度は磁場の強さに対して線形に変化することが分かった。また、銅板と亚克力樹脂のなす角を $30^\circ \sim 60^\circ$ で変化させて駆動させた結果、 30° でボートの移動速度が最大となることが分かった。これは、発熱量、対流の流速およびボートの流抵抗のバランスが関係していると考ええる。今後は、ボートの小型化が可能であることを明らかにしていく予定である。[2]

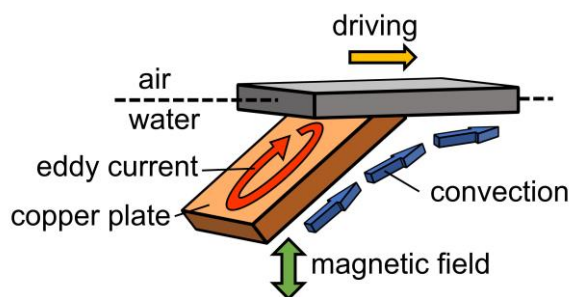


Fig.1: Mechanism of boat using thermal convection

【参考文献】

[1] 高橋孝夫. 電気学会論文誌. B 109.8 (1989): 339-346.

[2] 論文投稿準備中

【謝辞】 本研究は一部, JSPS 科研費 Grant number JP21K18698 の助成を受けております。