

Oral presentation | 1 Interdisciplinary Physics and Related Areas of Science and Technology : 1.4 Energy conversion, storage, resources and environment

⌚ Wed. Sep 18, 2024 1:00 PM - 5:45 PM JST | Wed. Sep 18, 2024 4:00 AM - 8:45 AM UTC 🏡 C43 (Hotel Nikko 4F)

## [18p-C43-1~17] 1.4 Energy conversion, storage, resources and environment

Kazuya Oguri(Tokai Univ.), Katsushi Fujii(RIKEN)

1:00 PM - 1:15 PM JST | 4:00 AM - 4:15 AM UTC

[18p-C43-1]

Evaluation of Cycle Dependence of Cellulose-Derived Hydrogen Produced by Microwave Heating

○Kohei Nakagawa<sup>1</sup>, I Putu Abdi Karya<sup>2</sup>, Al Jalali Muhammad<sup>2</sup>, Yota Kageyama<sup>2</sup>, Toyohiko Nishiumi<sup>2</sup>, Fumihiro Nishimura<sup>3</sup>, Takayuki Asano<sup>2</sup>, Seitaro Mitsudo<sup>2</sup> (1.FIR, Univ. of Fukui, 2.Dept. of Appl. Phys., Univ. of Fukui, 3.HISAC., Univ. of Fukui)

1:15 PM - 1:30 PM JST | 4:15 AM - 4:30 AM UTC

[18p-C43-2]

Evaluation of Efficiency and Durability for Hydrogen Generation of Polymer Electrolyte Electrochemical Cell

○(M2)Itsuka Akita<sup>1,2</sup>, Katsushi Fujii<sup>2</sup>, Takayo Ogawa<sup>2</sup>, Satoshi Wada<sup>2</sup>, Atsushi Ogura<sup>1,3</sup> (1.Meiji Univ., 2.RIKEN RAP, 3.MREL)

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[18p-C43-3]

Water Transportation by Electromigration of Hydrate in Anion Exchange Membrane for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction

○(M1)Kentaro Inoue<sup>1</sup>, Kazuki Koike<sup>1,2</sup>, Takeharu Murakami<sup>2</sup>, Kei Morishita<sup>2</sup>, Takayo Ogawa<sup>2</sup>, Katsushi Fujii<sup>2</sup>, Satoshi Wada<sup>2</sup>, Atsushi Ogura<sup>1,3</sup> (1.Meiji Univ., 2.RIKEN RAP, 3.MREL)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[18p-C43-4]

Changes in reduction products during long-term operation of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction using Cu electrodes

○(D)Kazuki Koike<sup>1,2</sup>, Takeharu Murakami<sup>2</sup>, Kentaro Inoue<sup>1</sup>, Takayo Ogawa<sup>2</sup>, Katsushi Fujii<sup>2</sup>, Satoshi Wada<sup>2</sup>, Atsushi Ogura<sup>1,3</sup> (1.Meiji Univ., 2.RIKEN RAP, 3.MREL)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[18p-C43-5]

Relationship between anolyte concentration and flooding in CO<sub>2</sub> reduction reaction using a zero-gap(MEA) type cell

○Kei Morishita<sup>1</sup>, Murakami Takeharu<sup>1</sup>, Takeshi Matsumoto<sup>1</sup>, Takayo Ogawa<sup>1</sup>, Katsushi Fujii<sup>1</sup>, Satoshi Wada<sup>1</sup> (1.RIKEN)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[18p-C43-6]

Role of Anion Exchange Membrane on Flooding in a CO<sub>2</sub> Reduction Reactor

○Takeharu Murakami<sup>1</sup>, Kei Morishita<sup>1</sup>, Kazuki Koike<sup>1,2</sup>, Kentaro Inoue<sup>1,2</sup>, Takeshi Matsumoto<sup>1</sup>, Takayo Ogawa<sup>1</sup>, Katsushi Fujii<sup>1</sup>, Atsushi Ogura<sup>2,3</sup>, Satoshi Wada<sup>1</sup> (1.RIKEN RAP, 2.Meiji Univ., 3.MREL)

---

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[18p-C43-7]

Development of dual alkali-metal-ion coexisting cathode materials to application of sodium ion batteries

○Tingli Ma<sup>1</sup>, Jiazhe Sun<sup>1</sup> (1.Kyushu Ins. Tech.)

---

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[18p-C43-8]

Investigation of stable structure and the effects of substituted atoms in  $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$  after discharge as cathode materials for Mg secondary battery using first-principles calculation

○Ryushi Imi<sup>1</sup>, Chiaki Ishibashi<sup>1</sup>, Kitamura Naoto<sup>1</sup>, Yasushi Idemoto<sup>1</sup> (1.Tokyo Univ. of Sci)

---

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[18p-C43-9]

Real-time and Operando Observation of the Interface between Oxygen Evolution Catalyst Electrode and Electrolyte using Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy

○Kaoruho Sakata<sup>1</sup>, Kenta Amemiya<sup>1</sup> (1.KEK IMSS)

---

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[18p-C43-10]

Analysis solution of Sulfide-Based All-Solid-State Batteries Using an Air Protection System

○Kiyotaka Nakano<sup>1</sup>, Igarashi Keisuke<sup>1</sup>, Ito Katsuji<sup>1</sup>, Inagi Yuki<sup>1</sup>, Aiso Toru<sup>1</sup>, Hiroyuki Asakura<sup>1</sup>, Takeshi Sato<sup>1</sup> (1.Hitachi High-tech)

---

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[18p-C43-11]

Consideration of Novel Photoelectric Conversion Mechanisms for Metal-Organic Composite Photovoltaic Cells (MOC-PVs)

○Nagisa Matsumoto<sup>1</sup>, Kato Takehito<sup>2,3</sup> (1.MAS, 2.NIT, Oyama College, 3.NPO Energy Education)

---

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[18p-C43-12]

Fundamental of the Linear Generator for Thermoacoustic Applications

○KEISUKE FUJIWARA<sup>1</sup>, Hideki Kimura<sup>1</sup>, Kouhei Sagawa<sup>1</sup> (1.Tokai Univ.)

---

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[18p-C43-13]

Proposal of tritium nuclear transmutation based on changing caesium to stable barium with hydrogen-dissociated water

○(PC)Sunao Sugihara<sup>1</sup>, Sunao Sugihara<sup>2</sup> (1.Shonan Institute of Tech., 2.Gen. Assoc. Inc. Green Earth Again)

---

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[18p-C43-14]

Thermal Motion Suppression of Polymer Gels by Fiber Introduction and Their Ion Adsorption Properties

○Naohiro Yamagata<sup>1</sup>, Sinya Kawano<sup>1</sup>, Yosiki Hidaka<sup>1</sup>, Kenzi Ishida<sup>1</sup>, Okabe Hirotaka<sup>1</sup> (1.Kyushu Univ.)

---

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[18p-C43-15]

Investigation of the micro heat engine using air electrical discharge

○Kazuma Matsuo<sup>1</sup>, Hideyuki Sugioka<sup>1</sup> (1.Shinshu Univ.)

---

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[18p-C43-16]

Investigation of the rotation due to underwater discharge

○Kazuma Matsuo<sup>1</sup>, Daisuke Sumida<sup>1</sup>, Hideyuki Sugioka<sup>1</sup> (1.Shinshu Univ.)

---

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[18p-C43-17]

Investigation of a water transport device using an overhang structure

○Hideyuki Sugioka<sup>1</sup>, Atsushi Miyauchi<sup>1</sup>, Atsushi Oshiro<sup>1</sup> (1.Shinshu Univ.)

---

## マイクロ波加熱により生成される セルロース由来水素ガスのサイクル依存性

### Evaluation of Cycle Dependence of Cellulose-Derived Hydrogen Produced by Microwave Heating

福井大遠赤セ<sup>1</sup>, 福井大工<sup>2</sup>, 福井大産学官<sup>3</sup> °仲川 晃平<sup>1</sup>, I Putu Abdi Karya<sup>2</sup>, Al Jalali Muhammad<sup>2</sup>, 影山 陽大<sup>2</sup>, 西海 豊彦<sup>2</sup>, 西村 文宏<sup>3</sup>, 浅野 貴行<sup>2</sup>, 光藤 誠太郎<sup>2</sup>  
FIR, Univ. of Fukui<sup>1</sup>, Dept. of Appl. Phys., Univ. of Fukui<sup>2</sup>, HISAC., Univ. of Fukui<sup>3</sup>,  
°Kohei Nakagawa<sup>1</sup>, I Putu Abdi Karya<sup>2</sup>, Al Jalali Muhammad<sup>2</sup>, Yota Kageyama<sup>2</sup>, Toyohiko Nishiumi<sup>2</sup>, Fumihiro Nishimura<sup>3</sup>, Takayuki Asano<sup>2</sup>, Seitaro Mitsudo<sup>2</sup>

E-mail: knaka@u-fukui.ac.jp

2050 年のカーボンニュートラル実現に向け、化石燃料に替わるエネルギー源である水素ガスの活用が急速に進むなかで、水素インフラの構築のみならず、水素ガスの地産地消による循環型社会に向けた技術開発が求められている。そこで注目されているのが、現在世界で排出される廃棄物の 70%以上を占めるバイオマスやプラスチックを活用したガス化による水素ガス生成である。近年ではマイクロ波加熱を用いたプラスチック、セルロース(バイオマスの主成分)のガス化においてより簡便に水素ガスが得られることが報告されており([1], [2])、安価かつ安定的なエネルギー供給を可能にすると期待されている。一方、高密度ポリエチレン(HDPE)でのマイクロ波加熱における先行研究では、加熱による分解を繰り返すことで急速に触媒が劣化し、水素ガスの生成量が低下してしまうことが問題点である。

そこで本研究では、これまで報告されてこなかったマイクロ波加熱を用いたセルロース由来水素ガスの生成におけるサイクル依存性について評価し、触媒劣化の要因について考察することを目的とした。評価指標として、分子量から計算できる試料の理想水素ガス量と、実際に得られた水素ガス量の比を、水素ガス転換率として見積もった。

図 1 は、セルロースにおける水素ガス転換率のサイクル依存性である。1 サイクル目~40%だった転換率は 2 サイクル目以降ほぼ 80%付近で一定となり、水素ガス発生量は低下しなかった。従って、マイクロ波加熱を用いたセルロース分解では、触媒の劣化を抑制し、より多くの水素ガスを得られることが明らかとなった。本講演では、より具体的な生成ガス分析結果の紹介並びに、触媒劣化の抑制原因に関する考察について報告する。

[1] X. Jie, et al., Nat. Catal., 3, (2020) 902-912.

[2] 仲川ら 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 22p-A306-2 (2023).

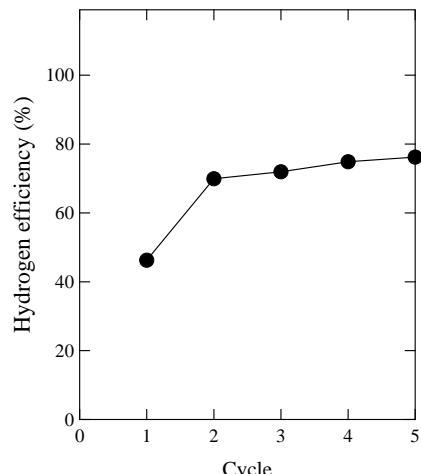


図 1.セルロースにおける水素ガス変換率のサイクル依存性

# 水素生成固体高分子型水電解セルの効率と安定性に関する評価

## Evaluation of Efficiency and Durability for Hydrogen Generation of Polymer Electrolyte Electrochemical Cell

明大理工<sup>1</sup>, 理研 RAP<sup>2</sup>, 明大 MREL<sup>3</sup>

秋田 いつか<sup>1</sup>, 藤井 克司<sup>2</sup>, 小川 貴代<sup>2</sup> 和田 智之<sup>2</sup>, 小椋 厚志<sup>1,3</sup>

Meiji Univ.<sup>1</sup>, RIKEN Center of Advanced Photonics<sup>2</sup>, MREL<sup>3</sup>

Itsuka Akita<sup>1</sup>, Katsushi Fujii<sup>2</sup>, Takayo Ogawa<sup>2</sup>,

Satoshi Wada<sup>2</sup>, and Atsushi Ogura<sup>1,3</sup>

E-mail: ce231002@meiji.ac.jp

### 1. 序論

地球温暖化や資源の枯渇の観点から、再生可能エネルギーの必要性が高まっている。太陽光発電はクリーンなエネルギーであり、新たな電力源として注目されている。太陽光発電による電力は、天候によって発電量が不安定になることがある。近年、様々な電力貯蔵方法が提案されているが、その一つが電気分解によって発生する水素の貯蔵である。特に固体高分子型水電解セル (PEEC) は、アルカリや固体酸化物などの他の水素発生法に比べて、電流密度やガス純度が高く、応答速度が速いことから、実用的な水素発生法として期待されている。また、W スケールから kW スケールまでのシステムに柔軟に対応できるため、様々な規模の太陽光発電システムの電力貯蔵としても有効である。PEEC の効率・安定性の向上は、エネルギーシステムの性能を向上するための重要な課題である。PEEC の性能を最大限に引き出すためには、膜や触媒の状態変化を引き起こす活性化が必要だと考えられる。安定性については、セルの構造、動作温度、電圧・電流の印可条件など様々な条件下で議論がなされている。本研究では PEEC の性能と安定性について議論を行う。安定性の向上に関して、電流・電圧の印可条件や温度による安定性の変化を測定し、考察を行った。

### 2. 実験内容

本実験では田中貴金属製アモルファス IrO<sub>2</sub>をアノード触媒に、田中貴金属製 Pt/C をカソード触媒に用い、Nafion 115 をカチオニン交換膜として図 1 に示す PEEC を作製した。電極面積は 5 cm<sup>2</sup>である。Nafion 膜にアノード触媒、カソード触媒をそれぞれスプレー塗布し触媒塗布膜 (CCM) を作製した。ガス拡散層として Pt コートされた Ti メッシュを用いた。PEEC の運転条件として、初期化操作を行った。初期化操作は 1 時間純水を流したのち、10 mV/s で 0.2 V から 2.0 V まで掃引し、5 分間の 2 V 印可を行い、その後同じ掃引速度で 2.0 V から 0 V まで掃引し、開放電位状態で 20 時間放置する操作である。その後、室温で電流-電圧特性 (IV 特性) および電気化学インピーダンス法 (EIS) の測定を行い、安定性の評価について行った。その際、評価時の電圧や電流の印可条件を変更した。

### 3. 実験結果及び考察

同じ CCM 作製条件を用いて 0.8 A/cm<sup>2</sup> 定電流印加時の電圧の時間変化 (図 2) と 2.0 V 定電圧時の電流の時間変化 (図 3) を示す。定電流印可時は電流印可から 5 時間程度はセル電圧が増加し続けたが、それ以降はセル電圧が減少する傾向にあった。EIS の結果では直列抵抗は変化せず、低周波側の抵抗値が減少していたことから、本評価により電極と固体高分子膜の間にかかる過電圧が減少していることを示す。一方、定電圧印可時は、電流密度が漸減する結果であった。しかし、定電圧実験測定後の IV 特性は定電圧実験測定前の IV 特性とほぼ同じであったため、この急峻な電流密度の減少は触媒の溶解や膜の損失などによる不可逆な要因ではなく、拡散などの可逆的な要因であることが考えられる。

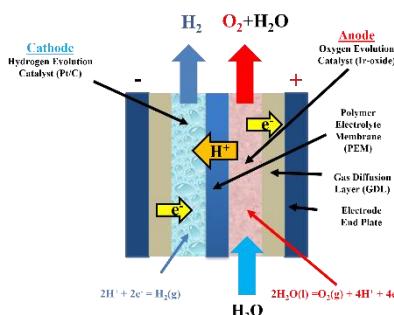


Fig. 1. PEEC の構造。

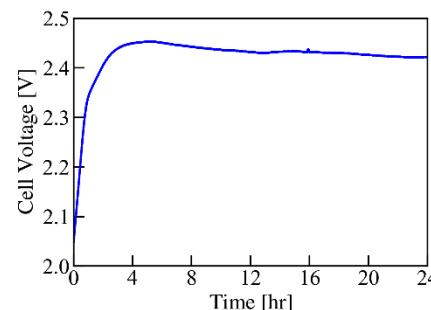


Fig. 2. 0.8 A/cm<sup>2</sup> 定電流印加時の電圧の時間変化。

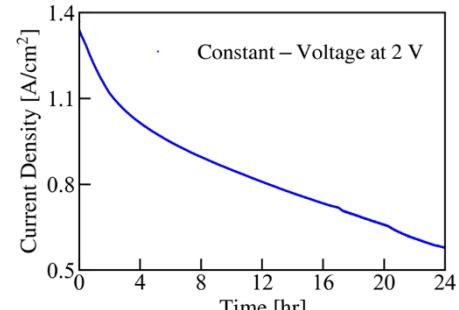


Fig. 3. 2.0 V 定電圧時の電流密度の時間変化。

## 電気化学的 CO<sub>2</sub>還元に使用される陰イオン交換膜における 電気泳動に付随する水輸送の評価

### Water Transportation by Electromigration of Hydrate in Anion Exchange Membrane for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction

明治大学理工<sup>1</sup>, 理研光量子<sup>2</sup>, 明大 MREL<sup>3</sup> 井上堅太郎<sup>1</sup>, 小池 一輝<sup>1,2</sup>,  
村上 武晴<sup>2</sup>, 森下 圭<sup>2</sup>, 小川 貴代<sup>2</sup>, 藤井 克司<sup>2</sup>, 和田 智之<sup>2</sup>, 小椋 厚志<sup>1,3</sup>

Meiji Univ.<sup>1</sup>, RIKEN RAP<sup>2</sup>, MREL<sup>3</sup> Kentaro Inoue<sup>1</sup>, Kazuki Koike<sup>1,2</sup>, Takeharu Murakami<sup>2</sup>,  
Kei Morishita<sup>2</sup>, Takayo Ogawa<sup>2</sup>, Katsushi Fujii<sup>2</sup>, Satoshi Wada<sup>2</sup>, and Atsushi Ogura<sup>1,3</sup>

E-mail: ce241049@meiji.ac.jp

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) に代表される温室効果ガスの増加による地球温暖化は、現代社会が解決すべき問題のひとつである。電気化学的 CO<sub>2</sub>還元は、大気中の CO<sub>2</sub>濃度を削減する技術として注目されている。現在、低消費電力での運転が期待される固体高分子電解質膜 (PEM) を用いたゼロギャップ CO<sub>2</sub>還元リアクターの開発がおこなわれている。ゼロギャップリアクターによる CO<sub>2</sub>還元では、アノードとカソードは陰イオン交換膜 (AEM) で分離されており、アノード側に KHCO<sub>3</sub> や KOH などの電解液、カソード側に CO<sub>2</sub> が供給され、CO<sub>2</sub>還元反応が行われる。

AEM を水が透過する主な原因として電解液濃度差浸透とイオンの電気泳動に付随する水和水の透過が考えられている[1]。これらの水の透過のバランスによりリアクターは CO<sub>2</sub> 還元に適した環境を維持できる。現在 CO<sub>2</sub>還元に使用されている AEM のイオン選択性は不十分であり、アノード側に供給された電解液中の陽イオンとともに水分子がカソードへ移動する。この移動が必要以上におきるとフラッディングと呼ばれるカソード側の CO<sub>2</sub>供給流路部分にまで電解液が出てくる現象が発生する。フラッディングは CO<sub>2</sub>還元の継続時間に大きな影響を与えるため、我々は AEM における水輸送について H 型セルを用いて調査している。前回の電解液濃度差による水透過量の評価に続き[2]、今回は電界によるイオンの電気泳動による水透過を調べるために、膜の両側に同濃度の電解液 (KHCO<sub>3</sub>, KOH) を入れ、電界をかけて水透過量の評価を行った。

電界をかける前後の膜の両側の水量を比較したところ、印加する電流密度が高くなるにつれてカソードからアノードへの水の透過量が増加するのを確認した。これは陰イオンが陽イオンと比較して AEM を透過しやすいため、カソードからアノードへ陰イオンが泳動するのに付随する水の移動量が多いためであると考えられる。また、透過水量は電解質濃度の増加とともに減少した。ゼロギャップリアクターを用いた CO<sub>2</sub>還元反応の定電流運転では、アノードからカソードへ移動した陽イオンが反応で消費されないためカソード中の電解液濃度が上昇する。そのため、カソードの電解液濃度上昇に伴いアノードからカソードへの濃度差浸透とカソードからアノードへの陰イオンに付随した水透過が同時に発生する状況となる。すなわち、濃度差浸透が陰イオンに付随する水透過に勝る場合、カソード側でフラッディングが生じる可能性が示唆された。

[1] Garg, S., et. al., Energy Environ. Sci. 15, 4440–4469 (2022).

[2] 井上 他, 第71回応用物理学会春季学術講演会, 25p-12C-2, 2024.

## 銅電極を用いた電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元の長期運転における 還元生成物の変化

### Changes in reduction products during long-term operation of electrochemical $\text{CO}_2$ reduction using Cu electrodes

明治大学理工<sup>1</sup>, 理研光量子<sup>2</sup>, 明大 MREL<sup>3</sup> 小池 一輝<sup>1,2</sup>, 村上 武晴<sup>2</sup>, 井上堅太郎<sup>1</sup>,  
小川 貴代<sup>2</sup>, 藤井 克司<sup>2</sup>, 和田 智之<sup>2</sup>, 小椋 厚志<sup>1,3</sup>

Meiji Univ.<sup>1</sup>, RIKEN RAP<sup>2</sup>, MREL<sup>3</sup> Kazuki Koike<sup>1,2</sup>, Takeharu Murakami<sup>2</sup>, Kentaro Inoue<sup>1</sup>, Takayo Ogawa<sup>2</sup>,  
Katsushi Fujii<sup>2</sup>, Satoshi Wada<sup>2</sup>, and Atsushi Ogura<sup>1,3</sup>

E-mail: [kazuki\\_koike\\_yz@meiji.ac.jp](mailto:kazuki_koike_yz@meiji.ac.jp)

地球温暖化は現在世界中で大きな問題となっている。地球温暖化の主な原因是、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度の上昇である。電気化学的  $\text{CO}_2$  還元は、電気エネルギーを用いて  $\text{CO}_2$  をギ酸、メタン、エチレン、エタノールに還元し、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度を減少させる技術として注目されている。電気化学的  $\text{CO}_2$  還元における現在の課題は、生成物の選択性と運転の安定性である。生成物の選択性は、陰極電極の材料や反応時の陰極電位によって決まっていることが知られている。電極材料の種類、特に金属の種類や結晶面が生成物に影響を与える。銅陰極は、プラスチック原料など工業的に有用なエチレンを効率よく生成できることから注目されている。しかし、生成物の制御は未だ不十分である。また、長期運転により銅表面が変化し、エチレン還元効率が低下するという問題もある。特に、H型セルを用いた  $\text{CO}_2$  還元の長時間運転による生成物の変化は未だ明らかになっていないが、この変化は安定性問題の解決に重要である。

我々は H 型セルに Cu 電極を用いて 500 時間の  $\text{CO}_2$  還元を行い、生成物、電解時の電位、電解前後の電極表面を調べた。電解液は 0.1M  $\text{KHCO}_3$ 、電流は  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  一定とした。長時間電解による溶液の減少を避けるため、セル内の溶液量を一定に保つことができる実験系を構築した。

ファラデー効率と電位変化を図 1 に示す。電解開始直後は水素生成のみであったが、その後徐々にエチレン生成が増加した。エチレン生成ファラデー効率は、運転開始から約 10 時間後に最大 30% に達した。その後、エチレン生成効率が低下し、メタン生成が増加した。電解前後の電極表面形状を評価したところ、表面形状に変化が見られた。電解後、水の消費と蒸発により電解液は 0.2M となった。これらの結果から、電解中の電極表面形状と溶液濃度の変化が生成物の選択性に影響を与えたことが示唆された。

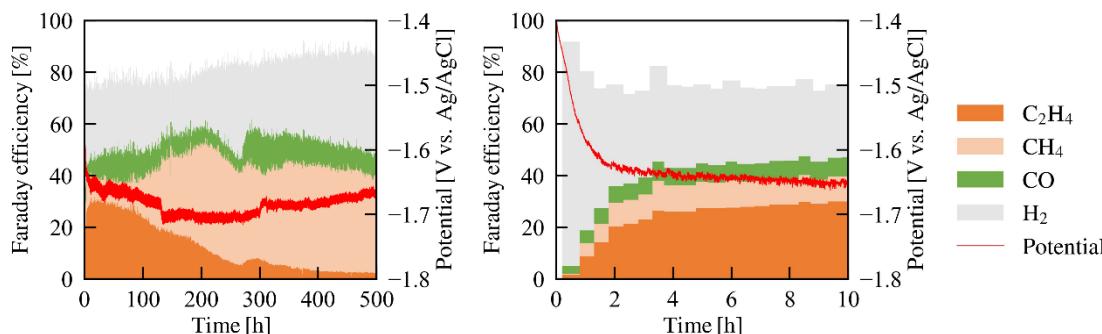


図 1 銅電極を用いた長時間の  $\text{CO}_2$  還元における生成物のファラデー効率と電解中の電位。左図は 500 時間全体の結果、右図は左の最初の 10 時間の拡大図。

## ゼロギャップ(MEA)型セルを用いたCO<sub>2</sub>還元反応における アノライト濃度とフラッディングの関係

**Relationship between anolyte concentration and flooding in CO<sub>2</sub> reduction reaction  
using a zero-gap (MEA) type cell**

理研 RAP<sup>1</sup>, °森下 圭<sup>1</sup>, 村上 武晴<sup>1</sup>, 松本 健<sup>1</sup>, 小川 貴代<sup>1</sup>, 藤井 克司<sup>1</sup>, 和田 智之<sup>1</sup>

RIKEN Center for Advanced Photonics<sup>1</sup>, °Kei Morishita<sup>1</sup>, Takeharu Murakami<sup>1</sup>, Takeshi Matsumoto<sup>1</sup>,

Takayo Ogawa<sup>1</sup>, Katsushi Fujii<sup>1</sup>, and Satoshi Wada<sup>1</sup>

E-mail: [kei.morishita@riken.jp](mailto:kei.morishita@riken.jp)

電気的なCO<sub>2</sub>還元技術は地球温暖化防止策の一つであり、触媒としてCuを用いることでCO<sub>2</sub>を電気化学的に炭化水素やアルコール、酸に還元出来ることが知られている[1]。

我々は低い二極間電位を達成するためにゼロギャップ(MEA)型セルを用い、水素生成反応(HER)抑制のため固体電解質としてアニオン交換膜を使用した電気化学的CO<sub>2</sub>還元(CO<sub>2</sub>RR)により、種々の化学原料となり、貯蔵に汎用性のあるエチレンを長時間安定に生成することを目標としている。

CO<sub>2</sub>RRにはアルカリ金属陽イオンと水が必要であることが知られており[2]、このイオンが水和物の形で水を伴いアノードからカソードに移動することでCO<sub>2</sub>RRが進行する。しかしこの量が多いとカソード背面までアノライトが染み出すフラッディングという現象が生じ、カソード反応触媒へのCO<sub>2</sub>ガスの供給が阻害されてHERが促進される。また、カソードのアルカリ金属陽イオンが溶解限界を超えると炭酸水素塩として析出し、CO<sub>2</sub>ガスの供給が完全に遮断される場合もある。

我々は、この中で、フラッディングについての理解を得るためにアノライト濃度とフラッディング量の関係に着目した。アニオン交換膜としてSustainion、アノライトとしてKHCO<sub>3</sub>を用いた際のKHCO<sub>3</sub>濃度に対するカソード側へのフラッディング量をFig. 1に記す。KHCO<sub>3</sub>濃度が高くなるとフラッディング量は増加する。カソード側のK<sup>+</sup>の量もフラッディング量の増加に伴い増えることから、アノライト濃度が高くなることで、電気泳動により移動するK<sup>+</sup>イオンが増え、それに伴い水和により移動する水の量が増えたことが原因だと考えられる。このことは、アノライト濃度を最適化することで、フラッディング量を抑制させ安定稼働が出来る可能性を示唆している。

尚、本研究の一部はNEDOの助成事業(JPNP18016)として実施されたものである。

[1] Y. Hori, Modern Aspect of Electrochemistry 42 (2008) 89.

[2] M. C. O. Monteiro, et al., Nature Catal. 4 (2021) 654.

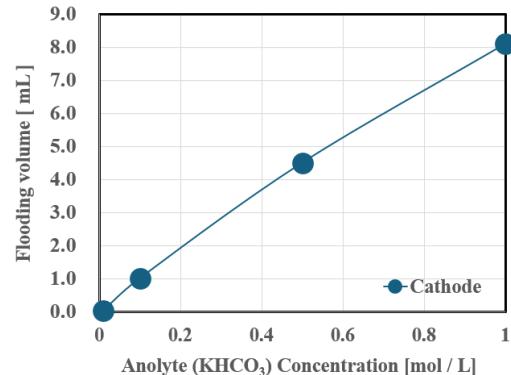


Figure 1. Relationship between KHCO<sub>3</sub> electrolyte concentration and flooding volume after 300 min operation. The used membrane was Sustainion.

## CO<sub>2</sub>還元リアクターのフラッディングにおけるアニオン交換膜の役割

### Role of Anion Exchange Membrane on Flooding in a CO<sub>2</sub> Reduction Reactor

理研光量子<sup>1</sup>, 明治大学<sup>2</sup>, MREL<sup>3</sup> ○村上 武晴<sup>1</sup>, 森下 圭<sup>1</sup>, 小池 一輝<sup>1,2</sup>, 井上 堅太郎<sup>1,2</sup>,  
松本 健<sup>1</sup>, 小川 貴代<sup>1</sup>, 藤井 克司<sup>1</sup>, 小椋 厚志<sup>2,3</sup>, 和田 智之<sup>1</sup>

RIKEN Center for Advanced Photonics<sup>1</sup>, Meiji Univ.<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Takeharu Murakami<sup>1</sup>,  
Kei Morishita<sup>2</sup>, Kazuki Koike<sup>1,2</sup>, Kentaro Inoue<sup>1,2</sup>, Takeshi Matsumoto<sup>1</sup>,  
Takayo Ogawa<sup>1</sup>, Katsushi Fujii<sup>1</sup>, Atsushi Ogura<sup>2,3</sup>, and Satoshi Wada<sup>1</sup>

E-mail: takeharu.murakami@riken.jp

電気化学的なCO<sub>2</sub>還元反応(CO<sub>2</sub>RR)は、CO<sub>2</sub>から電気エネルギーによって炭化水素等を直接生成するプロセスで、化学合成のような炭化水素が不可欠な分野においてもゼロ・エミッションを達成するためのキーになる技術として期待されている[1]。電気化学的CO<sub>2</sub>還元リアクターの中で、実用化に向けて最も有望と考えられているものは、固体高分子電解質膜を用いるゼロギャップリアクターである。このリアクターは、アニオン交換膜(AEM)で分離されたカソード側に、CuなどのCO<sub>2</sub>還元触媒を塗布した多孔質のガス拡散層(GDL)を配置し、GDLの背面からCO<sub>2</sub>ガスを供給する。アノード側からはKHCO<sub>3</sub>などの炭酸水素塩を含む電解液を供給する。カソード反応に必要な水分子と、カソード触媒の局所的なpH環境を高めるアルカリカチオンは、膜を通じてアノードからカソードに移動した上で機能する。しかし、電解液がカソードGDLを乗り越え背面までオーバーフローすると、カソード触媒層へのCO<sub>2</sub>ガスの拡散が阻害され、リアクターはCO<sub>2</sub>還元能力を失い単なる水素発生リアクターに変わってしまう。CO<sub>2</sub>還元リアクターにおけるフラッディングと呼ばれるこの問題は、燃料電池においてよく知られている同種の問題とは異なり、電解液のエレクトロウェッティングによるGDLでの疎水性の低下、カソードでのアルカリ電解質による疎水性PTFE層の分解、GDLでの塩析出等が起こるため燃料電池分野で開発された対策は有効ではない。

我々はフラッディングのメカニズムを理解するため、ゼロギャップリアクターのイオン交換膜を横切る水輸送の性質に着目した。リアクターにおけるフラッディングは、膜の透水率から予想されるよりもはるかに急速に起こる。これは、フラッディングが電流による分子運動に付随するものであることを示唆する。しかし、アニオン交換膜でのアニオン水和物輸送に伴う水の移動はカソードからアノードに向かうものであり、フラッディングとは逆方向であることが知られている[2]。我々はフローセルの両側にさまざまな濃度の電解液を流して電解実験を行った結果、カソードでの電解液濃度が非常に高い場合、水のアノードからカソードへの拡散浸透が支配的であることを明らかにした。このことは、カソードでのC<sub>2</sub>化合物生成に必要と考えられている高カチオン濃度環境が実現すると、アノードからカソードへの水の移動が増加しフラッディングの原因となることを示している。

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP18016)の結果得られたものです。

[1] Y. Hori, Modern Aspect of Electrochemistry 42 (2008) 89.

[2] Garg, S., et. al., Energy Environ. Sci. 15, 4440–4469 (2022).

## デュアルアルカリ-金属-イオン共存する正極材料の開発及びナトリウムイオン電池への応用

Development of dual alkali-metal-ion coexisting cathode materials to application of sodium ion batteries

九工大 (D) 孫 嘉澤, °馬 廷麗

Kyushu Ins. Tech. ,Sun Jiaze, °Ma Tingli

E-mail: tinglima@life.kyutech.ac.jp

Energy production and storage technologies have attracted a great deal of attention for day-to-day applications. In recent decades, advances in lithium-ion battery (LIB) technology have improved living conditions around the globe. Therefore, whether LIBs alone can satisfy the rising demand for small- and/or mid-to-large-format energy storage applications remains unclear. To mitigate these issues, recent research has focused on alternative energy storage systems. Sodium-ion batteries (SIBs) are considered as the best candidate power sources because sodium is widely available and exhibits similar chemistry to that of LIBs. Therefore, SIBs are promising next-generation alternatives.

Similar to LIBs, highly reversible cathode materials based on the intercalation reaction, which involves interstitial introduction of a guest species ( $\text{Na}^+$  in the present context), are needed for high capacity and good cyclability of SIBs. These electrode materials are mainly categorized into oxides, polyanions such as phosphates, pyrophosphates, fluorosulfates, oxychlorides, and NASICON (Na super ionic conductor) types, and organic compounds

NASICON fast-ionic conductors have been largely considered as a viable solution for the development of energy storage units. Due to its three-dimensional framework and high operating voltage, NASICON-type material has been extensively investigated for sodium-ion batteries.

Chemical doping is a popular technique to improve the electrochemical performances. The Mn-based NASICON-type  $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$  materials are promising cathode materials for sodium-ion batteries (SIBs) due to their environmental friendliness and cost-effectiveness. However, the unexpected Jahn-Teller effect induced by  $\text{Mn}^{3+}$  and sluggish  $\text{Na}^+$  diffusion kinetics in  $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$  cathodes lead to the unfavorable structural distortion and rapid capacity fading.

Some research work confirmed Heterogeneous alkali-metal-ion doping were considered as a good solution to enhance the structural stability and improve the ions transmission of cathodes in SIBs and LIBs. In this work, we demonstrated that dual-ion substitution with the  $\text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, such as NASICON  $\text{Na}_x(\text{Li}, \text{K})_{1-x}\text{VMP}$  series, induced a faster ionic conductivity, due to the enlargement of the tunnels' bottleneck. Based on the XRD refinements,  $\text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$  might occupy  $\text{Na}^+$  sites or transition metal ion sites. The electrochemical properties of the  $\text{Na}_x(\text{Li}, \text{K})_{1-x}\text{VMP}$  were evaluated. The electrochemical performance was also discussed. These results will be presented.

## Mg 二次電池正極材料 $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ の第一原理計算を用いた放電後の安定構造の検討および置換原子の影響の解明

Investigation of stable structure and the effects of substituted atoms in  $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$  after discharge as cathode materials for Mg secondary battery using first-principles calculation

東理大創域理工, °伊美 龍志, 石橋 千晶, 北村 尚斗, 井手本 康

Tokyo Univ. of Sci, Ryushi Imi, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto

E-mail: 7223510@ed.tus.ac.jp

1. 緒言 Mg 二次電池は Mg が二価であるため高い体積エネルギー密度が期待されており、次世代型二次電池として研究が行われ、スピネル型  $MgM_2O_4$  について M = Co, Mn, V の電気化学的特性に関する研究が報告されている。特にスピネル型  $Mg_{1.33-x}(V_{1.67-x-y}Mn_y)O_4$  は 200mAh/g 近くの放電容量を示し、20 サイクルまで容量が劣化しないことが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、多種類の遷移金属が含まれている複雑な系であるため局所構造が未解明であり、電池特性向上の原因は不明であった。そこで本研究では、第一原理計算を用いてスピネル型  $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ (x=1.25, y=0.2: MVMO1202 および x=1.33, y=0.2: MVMO1302)の安定な局所構造を決定した後に放電後の安定構造の検討および Mn や Mg の影響を予測することを目的とする。

2. 計算方法 計算プログラムは VASP、図形描画ソフトは VESTA を用いた<sup>2)</sup>。汎関数には GGA-PBE を用いた。カットオフエネルギーが 500eV、k-point メッシュは  $1 \times 2 \times 2$  を適用して第一原理計算を行った。

3. 結果および考察 Fig.1 に MVMO1202 の a)充放電前および b) 放電時(Mg 挿入量 0.25)の構造緩和計算後の安定構造をそれぞれ示す。モデルは実験研究で合成し結晶構造解析を行った際の占有率をベースにして作成した。充放電前のモデルの Mn は全て 8a サイトに存在する。充放電前の空孔 16c サイトに Mg を入れることにより放電時の構造変化を調べた。

この際、Mg はカチオンミキシングがみられる部分へ挿入される傾向を示し、8a サイトの Mn は Mg に比べて動きにくいことが確認された。

謝辞 本研究の一部は JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX)、JPMJGX23S1 の支援を受けたものであり、関係各位に深く感謝します。

参考文献 1) Y. Idemoto, M. Takamatsu, C. Ishibashi, N. Ishida, T. Mandai and N. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117064 (2023). 2) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272 (2011).

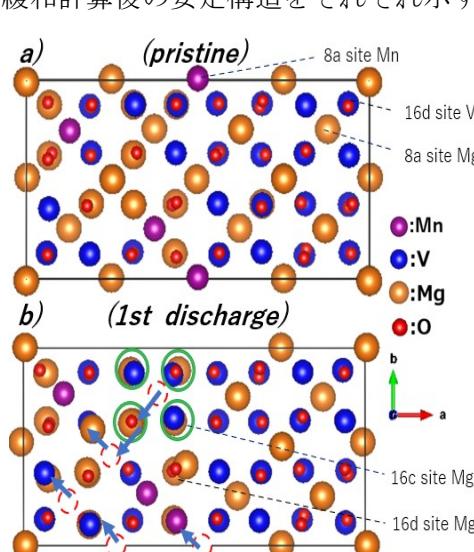


Fig.1 Stable structure of MVMO1202 of a) pristine and b) 1st discharge after structural relaxation calculation

## 波長分散型軟X線吸収分光法による 酸素発生触媒電極と電解液界面近傍のリアルタイム・オペランド観察

**Real-time and *Operando* Observation of the Interface between**

**Oxygen Evolution Catalyst Electrode and Electrolyte**

**using Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy**

KEK 物構研 °阪田 薫穂, 雨宮 健太

KEK IMSS, °Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya

E-mail: kaoruho.sakata@kek.jp

水分解用触媒電極を用いた水素発生反応は、生成した水素を環境負荷の低い次世代エネルギーの一つとして使用できるため様々な研究が行われている。酸素発生電極は性能のボトルネックになつており、また反応素過程も不明点が多い。我々が独自に開発した波長分散型軟X線吸収分光法(XAS)<sup>1</sup>では、時間分解能3~10秒毎でのスペクトル取得が可能であり、固液界面における電気化学反応の解析が行えるシステムと組み合わせて、リアルタイム・オペランド観察を行うことができる<sup>1,2</sup>。本研究では、この手法を用いて、薄膜電極上に担持したCo酸化物の電位掃引中の酸素発生反応をリアルタイムで測定を行った。波長分散型XASの光学系と、組み合わせて使用した電気化学測定セルの模式図を図1に示す<sup>2,3</sup>。電気化学測定セルとXASの測定装置の真空系は200nmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜の窓材で仕切られている。電極は導通層としてAuをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>窓材上に10nm成膜し、その上に、Coを5nm積層した後300°Cで10分アニールを行った。電解液として0.1M NaOH水溶液を用いた。本実験はPhoton Factory BL-16Aにおいて実施した。酸素のK吸収端に着目して、電極/溶液界面での電極表面や反応中間体の観察を目指して実験を行ったところ、表面近傍の化学種に由来するとみられるピークが電位に伴って強度変化する様子を確認することができた。

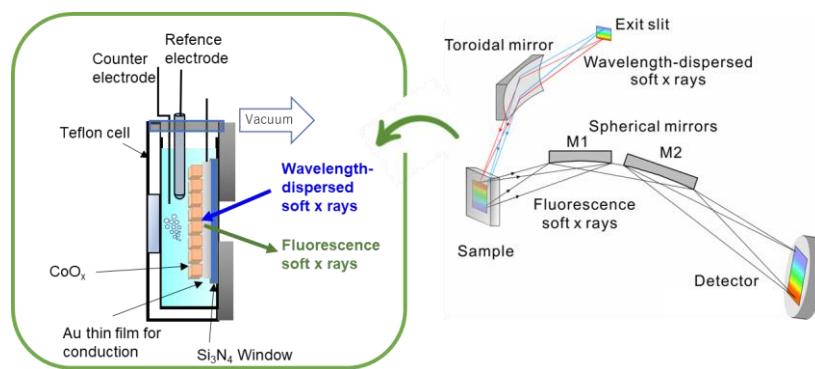


図1 波長分散型軟X線XAS装置および電気化学測定用セルの概略図

### 参考文献

- 1) K. Amemiya, K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, Rev. Sci. Instrum., 2020, 91, 093104.
- 2) K. Sakata and K. Amemiya, Electrochim. Commun., 157, 107627 (2023).
- 3) K. Sakata and K. Amemiya, Electrochim. Commun., 165, 107771 (2024).

## 雰囲気遮断システムを用いた硫化物系全固体電池の解析ソリューション

### Analysis solution of Sulfide-Based All-Solid-State Batteries Using an Air-Protection System

(株)日立ハイテク<sup>1</sup> °仲野靖孝<sup>1</sup>、五十嵐啓介<sup>1</sup>、伊藤勝治<sup>1</sup>、稻木由紀<sup>1</sup>、相蘇亨<sup>1</sup>、浅倉浩之<sup>1</sup>、佐藤岳志<sup>1</sup>

Hitachi High-Tech Corporation<sup>1</sup>, °Kiyotaka Nakano<sup>1\*</sup>, Keisuke Igarashi<sup>1</sup>, Katsuji Ito<sup>1</sup>, Yuki Inage<sup>1</sup>, Toru Aiso<sup>1</sup>, Hiroyuki Asakura<sup>1</sup>, and Takeshi Sato<sup>1</sup>

E-mail: Kiyotaka.nakano.ey@hitachi-hightech.com

**【概要】**近年、盛んに研究が行われている硫化物系全固体電池は、軽量かつ大容量化が可能で、急速充電も対応可能なため、電気自動車等の蓄電システムへの応用が期待されている。しかし、硫化物系全固体電池は水との反応性が高く、大気中の僅かな水分とも反応し、形状や組成が変化する。そのため、硫化物系全固体電池の解析においては、試料と大気の接触を防いだ環境で、解析目的を満たす一気通貫のシステムが必要となる。これまで我々は、共用カプセル式ホルダやホルダーリンケージによる装置間移動システムを開発し、大気非接触での観察や分析に適応してきた[1]。今回、このシステムを硫化物系全固体電池の解析に適応し、試料を大気に接触させることなく、μm から nm 領域までの観察/分析を行ったので報告する。

**【実験方法】**同一条件で硫化物系全固体電池を 2 個作製し、充放電サイクル試験を 1 回行った試料と 100 回行った試料を準備した。グローブボックス内で試料の開封・割断を行い、その後、イオンミリング装置、AFM、SEM、FIB-SEM、TEM を使用して加工・観察・分析を実施した。

**【結果】**図 1 にイオンミリングで断面加工後の SEM 像と走査型拡がり抵抗顕微鏡 (Scanning Spread Resistance Microscope : SSRM) で測定した結果を示す。(a)(b)がサイクル試験 1 回と 100 回の SEM 像で(c)(d)が抵抗像である。(c)(d)の抵抗像からグラフアイトより固体電解質は抵抗が高く、サイクル試験を 100 回行った試料の方が抵抗値は全体的に高くなっていることが確認できる。発表では、グラファイト/固体電解質の界面を SEM や TEM を用いて観察分析結果について報告する。

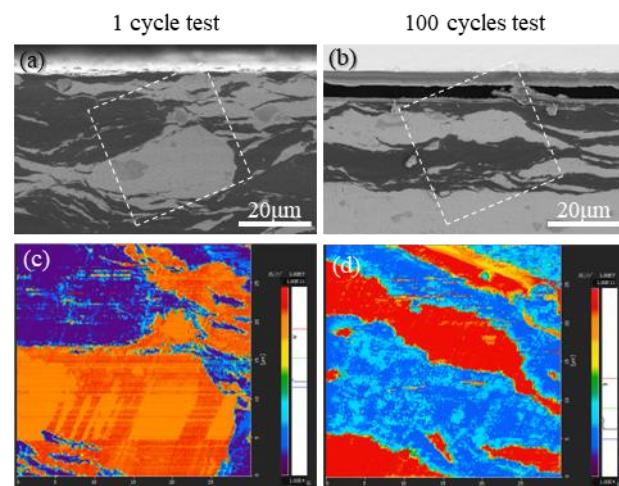


Fig.1 (a)(b) Cross-sectional SEM images and (c)(d) SSRM images of the area enclosed by the dashed line in All-solid-state batteries tested for 1 and 100 cycles

[1] Misae Otoyama et al., J. Phys. Chem. C 125, 5, 2841-2849.

## 金属・有機複合太陽電池の新規発電メカニズムの考察

### Consideration of Novel Photoelectric Conversion Mechanisms for

#### Metal-Organic Composite Photovoltaic Cells (MOC-PVs)

ミネベアアクセスソリューションズ<sup>1</sup>, 小山高専<sup>2</sup> °松本 渚<sup>1\*</sup>, 加藤 岳仁<sup>2</sup>

Minebea AccessSolutions Inc.<sup>1</sup>, NIT, Oyama College<sup>2</sup>, °Nagisa Matsumoto<sup>1\*</sup>, Takehito Kato<sup>2</sup>

E-mail: nagisa\_matsumoto@minebea-as.com\*

#### 1. 背景 :

本年の春の学会にて銀ナノ粒子の積層膜とチタンアルコキシド類を組み合わせることで金属外観を有する新型の光電変換素子が実現したことを報告した。この素子は発見直後のため発電は確認できたもののメカニズム等が不明な状態である。その特徴的なIPCEスペクトルの結果から中間バンド的な挙動と解釈したが、二光子励起ではないので違う現象ではないかとの指摘を頂いた。今回、データを更に解析して発電メカニズムの考察を行い、知見を得たので報告する。

#### 2. 実験と結果 :

基材としてITOまたはFTOを用意し、チタン(IV)ブトキシドポリマー(以下TiOBu)をスピノコートして加熱乾燥、その後銀ナノ粒子をコート、最後にホール輸送層としてPEDOT:PSSを塗布するのを基本構成とした(Fig.1)。構成を変えて影響を見る為、TiOBuの加熱乾燥後に界面の調整を狙ってMK-2色素の0.1%溶液に30min浸漬する、アクセプター変更としてTiOBuを[60]PCBMに換える、前回に続き銀とPEDOT:PSSの間にP3HTをコートして別のドナー性分子で挟む等の変更を実施した。各々の条件サンプルを作成しIPCEスペクトルを測定し、変化や傾向を調べた。

結果、特徴的な1000nmに掛けて緩やかな裾が確認された場合、300nmの立ち上がりがセットで出現する事が全体の傾向として見出された(Fig.3)。このセットの出現の程度はI-Vカーブ形状と緩やかにリンクしている様子も確認された。更に、同一のサンプルを裏表からIPCEスペクトルを測定したところ一方で320nmのピークが300nmへシフトする様子が確認された。

#### 3. 考察 :

PEDOTまたはTiOBuのピークの誤認の可能性を検討する。TiOBuを[60]PCBMに変更してもスペクトルは変化しない。また銀とPEDOTの間に濃い赤橙色のP3HTを一層入れても僅かにP3HTのピークが出現する程度の為、より吸収が弱いPEDOTでは明確なピークにはならないと予想。

以上の事からこのスペクトルの発生は銀ナノ粒子積層膜に起因すると考える。2つのピークと1つの裾に分けられることから電荷注入ルートはFig.2に示す通り3通りあり、銀ナノ粒子積層が形成するバンドのはみ出し具合で①と③の出現具合が変動するものと現段階では予想する。この銀ナノ粒子積層中のバンドは、完全な金属外観が発現する理由である『積層膜中で粒子間を超えて自由に動き回る電子』の存在を同時に説明することになり既存の結果と矛盾しない。

この考察を確かなものとするため、より多角的に実験を行い、当日議論することとする。

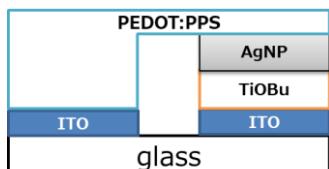


Fig.1 Image of device structure

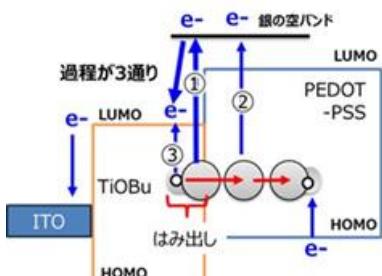


Fig.2 Mechanisms image

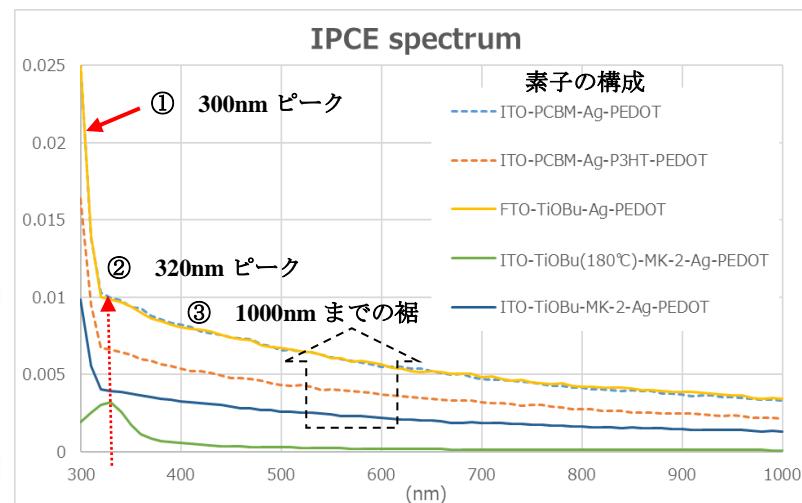


Fig.3 IPCE spectral measurement results

## 熱音響用リニア発電機の原理検証

### Fundamental of the Linear Generator for Thermoacoustic Applications

東海大院工, <sup>○(M2)</sup>藤原 圭佑, 木村 英樹, 佐川 耕平

Grad. Sch. of Eng., Tokai Univ.,

<sup>○(M2)</sup> Keisuke Fujiwara, Hideki Kimura, Kouhei Sagawa

E-mail: 3CEIM041@tokai.ac.jp

#### 1. 緒言

地球温暖化やエネルギー資源枯渇などの問題解決に向け、本研究では熱エネルギーを音響エネルギーに変換する熱音響機関に着目した。熱音響機関に用いる熱は工場や自動車などから排熱を利用することで、石油資源の使用量を減少させることができる。熱音響機関から出力される音響エネルギーは使用用途が限定されるため、応用範囲が広い電気エネルギーに変換する熱音響機関用発電機の動作検証を行った。

#### 2. 热音響機関用発電機の試作

管状を伝わる音波は直動的な動きであるため、回転型発電機に入力する際に往復運動を回転運動に変換するクランク機構でエネルギー損失が発生する。そこで、発電機としてリニア発電機に着目した。リニア発電機は出力 100W を目標に設計した。往復運動のため音波を受ける可動子が加減速を繰り返すことから、軽量なムービングコイル型とし、重量の重いマグネットと鉄ヨークを固定子とした。この時、エアギャップを狭くし、永久磁石に磁束密度の大きな N35 を採用した。試作にあたり構造が複雑化するため片側のみにマグネットを配置した。可動子コイルを支持するボビンには ABS 樹脂を用い、軽量化と高速な往復運動に耐える強度確保を目指した。Fig. 1 に試作したリニア発電機の投影図と側方図を示す。

#### 3. 実験結果

リニアアクチュエーターを使用して熱音響機関から出力される音波を再現し、製作したリニア発電機の原理検証を行った。Fig. 2 にリニア発電機の出力波形およびシミュレーション波形を示す。低速時での出力が一致していることを確認した。また、4 極から 8 極に改良したところフレミング右手の法則に従い出力電圧は 2 倍になった。以上の結果から、目標とした出力電力実効値 100W を達成し得ることを確認した。

本発表では、高速で動作させた際の出力波形の変化について報告を行う予定である。

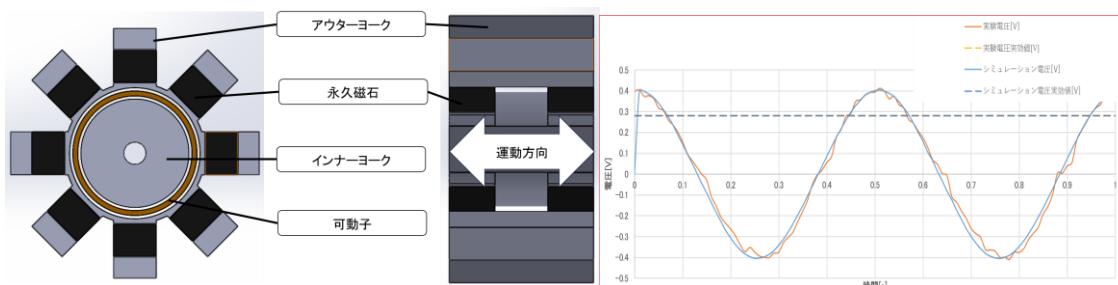


Fig. 1 Linear generator projection and side view

Fig. 2 Output power waveform comparison

## Element change (nuclear transmutation)

Change cesium to barium (the corresponding barium amounts does not indicate here).

We showed the amount of Cs 134 and 137 as below;

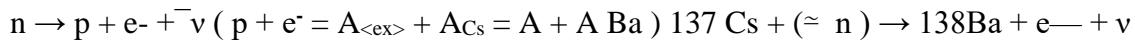
Number of atoms  $\times 10^{23}$  (log scale)

2011/May; Cs134 1.5 and Cs137; - 0.5: 2011/August; Cs134; 0.2 and Cs137; - 0.8.

2011/Oct. ; Cs134 – 2.4 and Cs137; -1.0: 2012/March; Cs134; -2.4 and Cs137; -1.2

Mechanisms of nuclear changes;

Reaction between Cs and an Infoton that ascends the pommel-shaped potential with energy provided by  $^{137}\text{Cs}$  (661.6 keV portion) and/or  $^{134}\text{Cs}$  (563–1365 keV portion) (not shown). Furthermore, if the mass of the Infoton is  $1.676 \times 10^{-27}$  kg and it is traveling at 5% of the speed of light, its kinetic energy is calculated to be about 1170 keV, corresponding to the decay energy of  $^{137}\text{Cs}$ .



## ファイバー導入による高分子ゲルの熱運動抑制とイオン吸着特性に与える影響

### Thermal Motion Suppression of Polymer Gels by Fiber Introduction and Their Ion Adsorption Properties

九州大学大学院工学府量子物理工学専攻 山形直寛、河野真也、日高芳樹、石田謙司、岡部弘高  
 Kyushu Univ. : N. Yamagata, S. Kawano, Y. Hidaka, K. Ishida, H. Okabe  
 E-mail : yamagata.naohiro.113@s.kyushu-u.ac.jp

#### 1. はじめに

日本はレアメタルの供給で輸入に依存しており、供給問題への対策として海水からの回収が提案されている。当研究室は高分子ゲルの吸着法[1]で効率化を目指しているが、さらなる改善が求められている。以前の研究では、Carbon Nano Fiber (CNF:  $\phi 100 \text{ nm}$ , L 20-200  $\mu\text{m}$ ) を用いて吸着阻害要因と考えたゲルの熱運動を抑制しようとしたが、CNF の疎水性による凝集と考えられるゲル硬化が発生した。今回は、カルボキシ基導入・親水化 Carbon Nano Tube(CNT:  $\phi 9.5 \text{ nm}$ , L 1.5  $\mu\text{m}$ )を使用してゲルを作製し、動的光散乱(DLS)法と誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)でその性質を評価した。

#### 2. 実験方法

ゲルの作製方法について述べる。主鎖用に AAm、吸着基にアクリル酸ナトリウム(SA)、架橋剤にメチレンビスアクリルアミド(BIS)、さらに CNT、重合開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)を溶媒である超純水に溶かして、24 時間 60 °C に保ち、熱重合させてゲルを作製した。CNT 濃度の異なるゲル試料を DLS 装置(Malvern 社製 Zetasizer Nano ZSP)に挿入して自己相関関数を測定しゲルの熱運動の時間スケールを比較した。作製したゲル試料を多元素溶存標準液(Merck 社製 Multielement standard solution 5 for ICP を 100 倍希釈)に 3 日間浸漬し、マイクロ波前処理装置(Milestone 社製 ETHOS One)で硝酸に混合して液化し、ICP-MS(Agilent Technologies 社製 7700x)で各元素濃度を測定した。得られたデータからゲル試料の吸着量の算出を行った。

#### 3. 結果と考察

親水化 CNT を挿入したゲルの 1 g 当たりの吸着量を Fig. 1 に示す。元素によって CNT を導入することによる吸着の変化に違いが見られた。CNT をゲルに挿入した時、CNT の濃度によっては Na、Al、Ti、Ca、Fe、Biにおいて吸着量が増加した。

方で、Be、V、Cr、Mn、Ga、

Rb、Mo は CNT 濃度に関わ

らず吸着量が減少した。CNT によりゲルの熱運動が抑制され、単純に吸着量が上がると予想したが、濃度や元素によって吸着量の変化は様々であった。これらの特性は多元素溶液を用いたことによるイオンの相互作用の影響も考えられる、現在、単元素による吸着実験の測定に取り組んでいる。

#### 参考文献

- [1] K. Hara et al: Prog. Nucl. Energy, Vol. 92, pp.228-233 (2016)

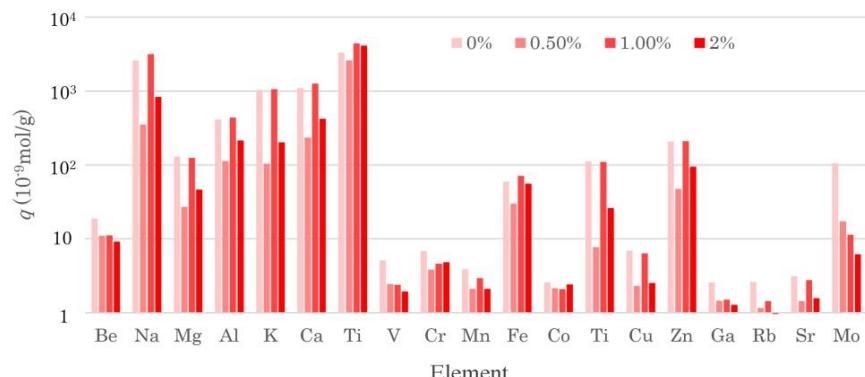


Fig. 1 Element adsorption amount by gels with different CNT concentrations.

## 空中放電を用いたマイクロ熱エンジンの検討

### Investigation of the micro heat engine using air electrical discharge

信州大工<sup>1</sup>, °(M2)松尾 一馬<sup>1</sup>, 杉岡秀行<sup>1</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, °Kazuma Matsuo<sup>1</sup>, Hideyuki Sugioka<sup>1</sup>

E-mail: 23w4064f@shinshu-u.ac.jp

次世代のマイクロロボットや微小飛行体が注目を集めている。またその発展には、つながっていない状態で駆動できる小型エンジンの開発が必要不可欠である。そこで我々の研究室では、水中放電による水の吐出を利用した小型飛行デバイスなどを提案してきた[1]。しかし、空中放電を利用した、つながっていない状態で動作する小型熱エンジンは、まだ提案も検証もされていない。そこで、本報告では空中放電を利用した小型熱エンジンを提案し、性能について検証した結果を報告する。具体的には、Fig. 1 のように二枚の PET フィルムを交差するように接続し、動力部となる下側 PET フィルムの片面に、中央に隙間ができるように銅線針状アンテナを貼り付けデバイスを作成した。また、動力部の両側に銅線針状電極を平行に設置し、高電圧を印加した。その結果、左方向にデバイスが動き始め、一回目の放電直後に観測点で約 90 mm/s の最大速度を観測した。ここでデバイスの運動は、空中放電によるショックウェーブが発生し、壁があることによって片側に推進力が発生したため、生まれたものだと考えている。このマイクロ熱エンジンは、将来的に微小飛行体のエンジンとして利用できる可能性がある。

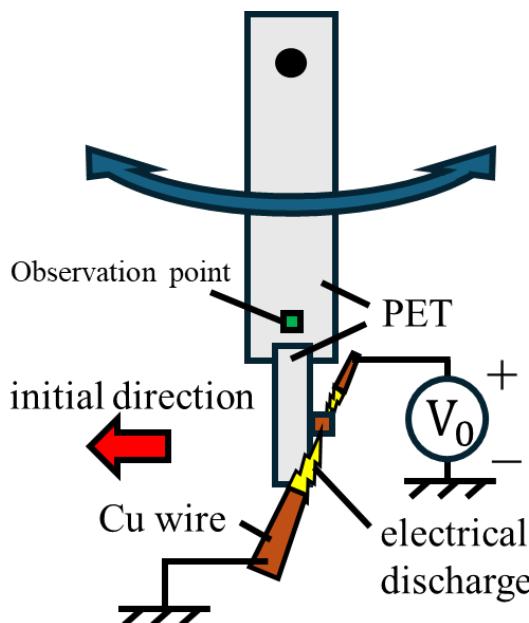


Fig. 1: Schematic view of experimental setup

#### 【参考文献】

- [1] H. Sugioka, Y. Arai, and N. Kakuda. Japanese Journal of Applied Physics 63. 017007 (2024).

#### 【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。

## 水中放電による回転デバイスの検討

Investigation of the rotation due to underwater discharge

信州大工<sup>1</sup>, °(M2)松尾 一馬<sup>1</sup>, (M1)住田 大輔<sup>1</sup>, 杉岡秀行<sup>1</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, °Kazuma Matsuo<sup>1</sup>, Daisuke Sumida<sup>1</sup>, Hideyuki Sugioka<sup>1</sup>

E-mail: 23w4064f@shinshu-u.ac.jp

放電現象は医療やプラズマスプレーなど、広い分野から注目されている。また我々の研究室では、水中放電を利用した水面を走行するスイマーなどを提案してきた[1]。しかし、同様の原理を用いた回転デバイスへの応用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回転運動と、ポンプへの応用を提案し、性能について検証した結果を報告する[2]。具体的には、正方形のPETフィルムの下側に、正方形のアルミホイルを9.68°ずらして張り合わせて回転デバイスを作成し、Fig. 1に示すように一巡する流路の一部に軸をもうけて設置した。また、このデバイスの両側に銅線針状電極を平行に設置し、60 kVの直流電圧を印加した。その結果、デバイスは最大25 rad/sの速度で時計回りに回転した。これは、銅電極とアルミ角部の間に放電が発生し、デバイス下部で水中放電による推進力が生まれたためだと考えている。また、流路内の水はデバイスの回転により一方向に流れ、約9 mm/sの最大流速を得られることが分かった。この装置は小型化や薄型化が可能であるため、マイクロロボットやマイクロエンジン技術の発展に寄与する可能性がある。

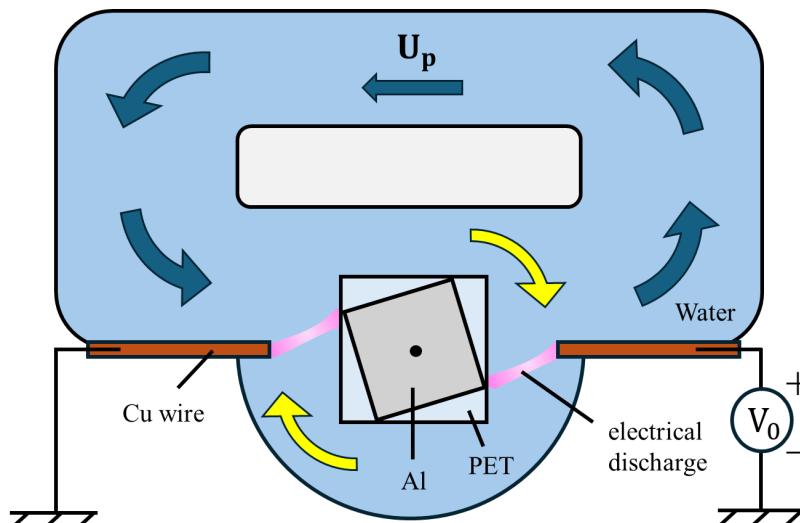


Fig. 1: Schematic view of experimental setup

### 【参考文献】

[1] H. Sugioka and Y. Arai. Physics of Fluids 35. 096603 (2023).

[2] H. Sugioka and K. Matsuo, submitted.

### 【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。

## オーバーハング構造型流体輸送デバイスの検討

### Investigation of a water transport device using an overhang structure

信州大工<sup>1</sup>, °杉岡 秀行<sup>1</sup>, (M2)宮内 悅<sup>1</sup>, (B)大城 敦史<sup>1</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, °Hideyuki Sugioka<sup>1</sup>, Atsushi Miyauchi<sup>1</sup>, Atsushi Oshiro<sup>1</sup>

E-mail: hsugioka@shinshu-u.ac.jp

発電所や工場で発生する廃熱の再利用が持続可能な社会の実現には重要である。そこで我々の研究室では、廃熱が利用可能な核沸騰領域で動作する液体輸送装置の研究を進めてきた[1]。しかし、核沸騰領域の泡の膨張圧力をを使った液体輸送装置はまだ提案も検証もされていなかった。そこで、本報告では核沸騰領域の泡の膨張圧力を利用できるオーバーハング型の液体輸送装置を提案し、性能について検討した結果を報告する[2]。具体的には高さ 1 mm のオーバーハング構造を 18 個搭載した真鍮版をポリカーボネートで作成した流路の底に設置した。この流路内に 7 ml、水位 4.5 mm の蒸留水を入れ浮遊物を浮かべ、120 °C で加熱しビデオカメラ (30 fps) で観察した。その結果、流路を一巡する流れが発生することが分かった。さらに水位が 3 mm、熱源の温度が 112 °C の時に約 20 mm/s の最大流速が発生することが分かった。次に横方向からスロー (960 fps) で観察した。その結果、オーバーハング構造の鋭角部分から泡が発泡・膨張しその後浮力で離脱することが分かった。また、泡が発泡する際の速度は横方向に約 200 mm/s であることが分かった。このことよりオーバーハング構造を用いることで泡が横方向に膨張することが今回のデバイスの駆動原理であると考えている。この装置は将来的に工場廃熱を利用した液体輸送手段として応用される可能性がある。

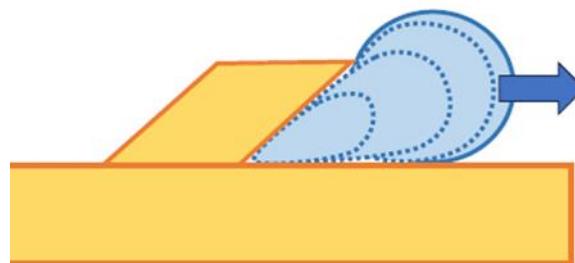


Fig1: Schematic view of a water transport device using an overhang structure

#### 【参考文献】

[1] Hideyuki Sugioka, Atsushi Miyauchi: Generation of a net flow due to fixed oblique beam structures in the nucleate boiling region, Physics of Fluids 35, 024102 (2023)

[2] Hideyuki Sugioka, Atsushi Miyauchi, Atsushi Oshiro: Water transportation using a low-height overhang structure along with an expansion pressure of bubbles in a nucleate boiling region, Physics of Fluids 36, 024124 (2024)

#### 【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。