

塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱による微粒子生成

Formation of microparticles by heating copper chloride polyethylene glycol solution

横国大院理工¹, Science Tokyo², (株) elleThermo³ ○(M2) 田村 知仁¹, 松下 祥子^{2,3}, 生方 俊¹

Yokohama Nat Univ.¹, Science Tokyo², elleThermo, Ltd.³, °Tomohito Tamura¹,

Sachiko Matsushita^{2,3}, Takashi Ubukata¹

E-mail: tamura-tomohito-xy@ynu.jp

1. 緒言

エネルギー問題解決のための新技術として、半導体増感型熱利用電池(STC)の研究が行われている。STCは半導体の熱励起電荷生成と電解質中のイオンの酸化還元反応を組み合わせることで発電する電池である^[1]。温度差を必要とせず、200 °C以下の低温熱を直接電気に変換できる、放電終了後に電池を熱源に放置するだけで発電性能が回復するなどの利点がある^[1]。

STCの電解質として、塩化銅とNaClをポリエチレングリコール(PEG)600に溶かした溶液を主に使用している。しかし本電解質でSTCの長期放電を行うと、PEG中で銅粒子が生成し、発電性能が低下するという課題がある^[1]。銅粒子生成はPEGと銅イオンの相互作用によるものだと考えられているが、具体的なメカニズムはいまだに解明されていない。

本研究では塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱により生じる微粒子に着目し、その生成条件および形状について調査した。また、NaCl添加による微粒子生成抑制効果についても評価した。本研究で得られた知見をもとに、PEG中における銅粒子生成機構を解明し、STCの長期発電安定性向上に貢献することを目指している。

2. 実験

サンプル瓶にPEG600、CuCl₂、NaClを順に加えて常温で攪拌し、0.05 mmol/g CuCl₂/PEG溶液と0.05/0.10 mmol/g CuCl₂/NaCl/PEG溶液を調製した。洗浄した二枚のガラス基板の間に調製した溶液を滴下し、両面テープで接着することで、評価用のガラスセルを作製した。作製したガラスセルをオープン内で加熱し、紫外・可視分光光度計(日本分光 V-670)で加熱による溶液の吸収スペクトル変化を確認した。加熱により溶液中で生成した微粒子については、光学顕微鏡(OLYMPUS BX50)、レーザー顕微鏡(キーエンス VK-X3000)、SEMおよびEDX(日立ハイテク FlexSEM 1000 II)を用いて観察と分析を行った。

3. 結果と考察

0.05 mmol/g CuCl₂/PEG 溶液を 120~170 °C で加熱することにより、光学顕微鏡にて光不透過な微粒子の生成を確認した。CuCl₂/PEG 溶液を 140 °C で 63.5 時間加熱することで生成した微粒子の SEM データを Fig. 1 に示す。SEM 画像から、微粒子は一边が数 10 μm 程度の大きさで、正四面体形状であることが判明した。微粒子の EDX データを Fig. 2 に示す。EDX スペクトルから Cu と Cl ピークが確認され、CuCl₂ または CuCl の生成が示唆された。文献^[2]において、廃棄銅スクラップから水熱法により正四面体形状の CuCl 粒子が得られることが報告されており、提示された CuCl の SEM および EDX データは本研究の結果と一致した。これにより、CuCl₂/PEG の 120~170 °C 加熱により、CuCl 粒子が生成すること

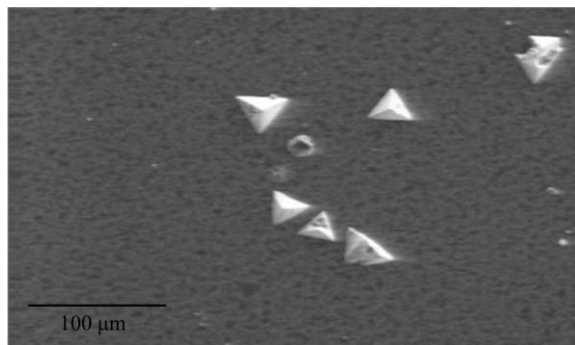


Fig. 1 SEM image of light-opaque particles obtained by heating 0.05 mmol/g CuCl₂/PEG at 140 °C for 63.5 h.

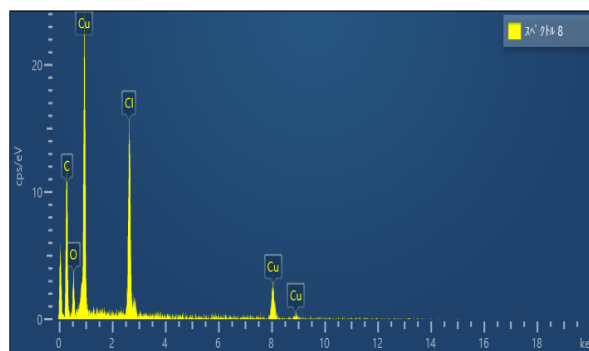


Fig. 2 EDX spectrum of light-opaque particles obtained by heating 0.05 mmol/g CuCl₂/PEG at 140 °C for 63.5 h.

が示唆された。

一方、0.05/0.10 mmol/g CuCl₂/NaCl/PEG 溶液を加熱しても正四面体形状の CuCl 微粒子は析出せず、代わりに光学顕微鏡にて NaCl と考えられる光透過粒子の生成を確認した。この結果から、NaCl には CuCl 粒子の生成を抑制する効果があることが示唆された。

4. 結言

CuCl₂/PEG 溶液を加熱すると、正四面体形状の CuCl 粒子が生成されることが、SEM、EDX より示された。一方、CuCl₂/NaCl/PEG 溶液では CuCl 粒子の析出は見られず、代わりに NaCl と考えられる粒子が生成した。

5. 参考文献

- [1] S. Matsushita, Proc. of SPIE 2020, 11387, 113870K.
- [2] H. Hou, Y. Yao, S. Liu, J. Duan, Q. Liao, C. Yu, D. Li, Z. Dai, Waste Management 2017, 65, 147–152.