

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

2025年3月14日(金) 9:00 ~ 12:00 皿 K209 (講義棟)

[14a-K209-1~11] 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)

9:00 ~ 9:15

[14a-K209-1]

固体における三重項-三重項消滅エネルギーアップコンバージョンに対する分子配向および励起子ホッピングレートの影響

○三輪 邦之^{1,2}、岡本 翔^{3,4}、小堀 康博^{3,4,5}、石崎 章仁^{1,6} (1.分子研、2.総研大、3.神戸大分子フォト、4.神戸大理、5.JST-CREST、6.東大理)

9:15 ~ 9:30

[14a-K209-2]

NASICON型 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ [M=Mn, V, Mo, Ni]の合成、導電特性および平均・電子・局所構造解析○益田 裕太¹、石橋 千晶¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹ (1.東京理科大創域理工)

9:30 ~ 9:45

[14a-K209-3]

Mg二次電池正極材料 $\alpha\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -(1- α) $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($\alpha=0.5$ $x=0.6$ $y=0.1, 0.15$)の電池特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造○佐藤 愛佳¹、井手本 康¹、石橋 千晶¹、北村 尚斗¹ (1.東理大創域理工)

9:45 ~ 10:00

[14a-K209-4]

マグネシウム二次電池正極材料 $\text{Mg}_{1+2x}\text{Mn}_{2-3x}\text{V}_x\text{O}_4$ の正極特性と量子ビームを用いた平均・局所構造解析○矢竹 克¹、北村 尚斗¹、石橋 千晶¹、井手本 康¹ (1.東京理科大学)

◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[14a-K209-5]

Mg $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の正極特性と平均・局所・電子構造○中山 竜迅¹、北村 尚斗¹、石橋 千晶¹、井手本 康¹ (1.東理大創域理工)

10:15 ~ 10:30

[14a-K209-6]

ダブルペロブスカイト構造におけるBサイト原子混成とバンドギャップエネルギーに関するML解析

○(D)小林 佐保¹、金子 正徳²、中嶋 隆人³、山下 晃一²、村岡 梓¹ (1.日女大院理、2.横市大院生命ナノ、3.理研RCCS)

◆ 奨励賞エントリー

10:45 ~ 11:00

[14a-K209-7]

LiおよびCaを触媒とした窒素還元反応における窒素三重結合切断過程とアンモニア生成の理論的研究

○(M1)岡村 千奈美¹、村岡 梓¹、山下 晃一² (1.日女大院理、2.横市大院生命ナノ)

◆ 英語発表

11:00 ~ 11:15

[14a-K209-8]

Hydrogen Generation from Phenolic Resin by Microwave Irradiation

○IPutu Abdi Karya¹, Masakatsu Fujii¹, Kohei Nakagawa², Yuto Kageyama¹, Muhammad Al Jalali¹, Fumihiko Nishimura³, Toyohiko Nishiumi¹, Takayuki Asano^{1,2}, Seitaro Mitsudo^{1,2} (1.Dept. of Appl. Phys., Univ. of Fukui, 2.FIR, Univ. of Fukui, 3.HISAC, Univ. of Fukui)

◆ 奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[14a-K209-9]

電極埋込マイクロ流体デバイスによる水素発生反応の高効率化

○森本 将行¹、永松 信二^{1,2}、浅川 雅¹ (1.金沢大、2.兵庫県大)

◆ 英語発表

11:30 ~ 11:45

[14a-K209-10]

DFT analysis of interaction between adsorbed carbon dioxide and single-atom nickel-decorated graphene for carbon recycling applications

○(M2)Reilly Bautista^{1,2}, Kurt Irvin Rojas^{1,3}, Melsa Rose Ducut¹, Nelson Jr. Arboleda^{1,4} (1.De La Salle Univ., 2.UP Visayas, 3.Osaka Univ., 4.ANIMoS Res. Unit)

11:45 ~ 12:00

[14a-K209-11]

スピネル型リチウムチタン系酸化物のナトリウムイオン吸蔵特性比較

○橋田 晃宜¹、片岡 理樹¹、小島 敏勝¹、日沼 洋陽¹ (1.産総研)

固体における三重項-三重項消滅エネルギーアップコンバージョン に対する分子配向および励起子ホッピングレートの影響

Influence of Molecular Orientation and Exciton Hopping Rates on Triplet-Triplet Annihilation Energy Upconversion in Solid-State Systems

分子研¹, 総研大², 神戸大分子フォト³, 神戸大理⁴, JST-CREST⁵, 東大理⁶

○三輪 邦之^{1,2}, 岡本 翔^{3,4}, 小堀 康博^{3,4,5}, 石崎 章仁^{1,6}

IMS¹, SOKENDAI², Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.³,

Dept. of Chem., Kobe Univ.⁴, JST-CREST⁵, Dept. of Chem., Univ. of Tokyo⁶

○Kuniyuki Miwa^{1,2}, Tsubasa Okamoto^{3,4}, Yasuhiro Kobori^{3,4,5}, Akihito Ishizaki^{1,6}

E-mail: kuniyukimiwa@ims.ac.jp

三重項-三重項消滅を介したエネルギーアップコンバージョン (TTA-UC) は、太陽電池や発光ダイオードなどの光電子デバイスの性能向上への貢献が期待できる可能性があるため、注目されている[1,2]。特に固体系における高効率な TTA-UC の実現は、産業的応用の観点から重要である。近年、固体中の分子の配向や分子間の三重項励起子のホッピングのレートが TTA-UC の効率に与える影響について議論されている[3,4]。特に先行研究[3]では、電子スピン共鳴分光の実験結果をもとに、三重項励起子の分子間ホッピングに伴う、三重項励起子間の交換相互作用の変調に着目したモデルが提案されており、高い TTA-UC 効率と電子スピン分極の測定結果を説明することに成功している。ただし、TTA-UC 効率がモデルパラメータにどのように依存するかについては部分的に議論がなされているものの、より高い効率を実現するためにはさらなる解析が肝要である。

本研究では、TTA-UC 効率が分子配向や三重項励起子のホッピングに伴う三重項励起子対の配置の変化にどのように依存するのかを調べ、効率向上のための条件を示すことを目的に解析を行った。数値計算の結果から、2つの三重項励起子が TTA-UC 過程を経て発光性の一重項励起子を生成する確率は、弱い交換相互作用を介して結合した三重項励起子対において分子の相対的な配向が平行に近づくほど高くなること、また異なる三重項励起子対の配置の間で分子の相対的な配向が揃っているほど高くなることがわかった。さらに、強い交換相互作用で結合した配置と弱い交換相互作用で結合した配置の間の遷移のレートが低くなると、TTA-UC の効率が高まることがわかった。講演ではこれらの結果の詳細について議論する予定である。

[1] S. Izawa and M. Hiramoto *Nat. Photon.* **15**, 895 (2021).

[2] T. F. Schulze and T. W. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **8**, 103 (2015).

[3] T. Okamoto *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 2966 (2024).

[4] D. G. Bossanyi *et al. JACS Au* **1**, 2188 (2021).

NASICON 型 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ [M=Mn, V, Mo, Ni] の 合成、導電特性および平均・電子・局所構造解析

Synthesis, conductive properties and average, electronic and local structure analysis of

NASICON-type $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ [M=Mn, V, Mo, Ni]

東京理科大学¹ ○(M2) 益田 裕太¹, 石橋 千晶¹, 北村 尚斗¹, 井手本 康¹

Tokyo Univ. of Sci¹, [○]Yuta Masuda¹, Chiaki Ishibashi¹, Naoto Kitamura¹, Yasushi Idemoto¹

E-mail: 7223567@ed.tus.ac.jp

1. 目的 近年、電気自動車などの普及とともに全固体リチウムイオン電池が着目されているが、性能を向上させるためには新規固体電解質の創製が必要不可欠である。その候補として NASICON 型の $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 系材料が注目を集めている¹⁾。このような背景から、本研究では $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (M=Mn, V, Mo, Ni) を合成し、導電特性の組成依存性を検討した。また、中性子・放射光 X 線回折を用いた Rietveld 解析や放射光全散乱データを用いた PDF 解析から、組成と平均・電子・局所構造、導電率の相関関係を考察した。

2. 実験 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ を固相法により合成した²⁾。出発原料を仮焼・混合し、900°C で 6 時間の本焼を行った。また、放電プラズマ焼結 (SPS) も行った。置換種の原料として MnO_2 , V_2O_5 , MoO_2 , NiO を使い、置換量が $x=0\sim 0.3$ の試料を作製した。相の同定を粉末 X 線回折測定により行い、金属組成は ICP 発光分析装置を用いて分析した。焼結性評価は SEM と真密度測定で行い、導電特性を評価した。各試料について、放射光 X 線回折 (BL19B2, SPring-8)・中性子回折 (iMATERIA, J-PARC) から得られたデータを用いて Rietveld 法 (Rietan-FP, Z-Rietveld) により平均構造を検討し、Maximum Entropy Method (Dysnomia) により電子構造を解析した。また、放射光全散乱測定 (BL04B2, SPring-8) から得られたデータを用いて PDF 解析 (PDFgui) により局所構造を解析した。

3. 結果および考察 粉末 X 線回折測定により、各試料の主要なピークは NASICON 型構造に帰属できた。焼結プロセスの影響を検討するため、通常の大気中の焼結に加えて、SPS を行った。これらの試料について導電率を測定した結果、Mn, V, Mo の置換量により導電率は低下したが、Ni=0.05 の試料については導電率がやや

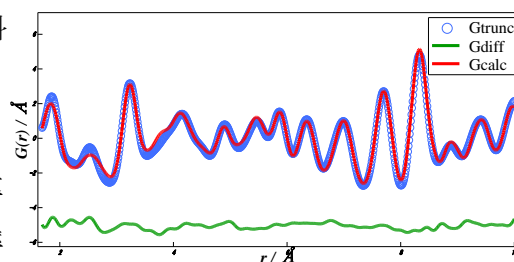


Fig.1 V=0.05 の PDF 解析フィッティングパターン

向上した。また、SPS を行うことで導電率が向上する試料があることも分かった。結晶構造を検討するため、Rietveld 解析を行った。その結果、12c サイトに置換されることで歪の大きさが変化し導電率が低下したことから、適切な歪の大きさが存在する可能性が示唆された。電子構造については、Ge に Mn, V, Mo を置換することで、Li-O の共有結合性が強くなり、Li が動きにくくなることが示唆された。局所構造解析 (Fig.1) については結合距離や歪を平均構造と比較、考察した。

参考文献 1) リチウムイオン電池総論, 吉野彰, 日本分析化学会, (2013).

2) J. Ock et al., ACS Omega, 6, 16187-16193 (2021).

Mg 二次電池正極材料

 $\alpha \text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4-(1-\alpha)\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($\alpha=0.5$ $x=0.6$ $y=0.1, 0.15$) の電池特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造

Cathode Performance and Average, Local and Electronic Structures Using Quantum Beam of

 $\alpha \text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4-(1-\alpha)\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($\alpha=0.5$ $x=0.6$ $y=0.1, 0.15$)

as a Cathode Material for Magnesium Rechargeable Battery

東理大創域理工¹ °佐藤 愛佳, 石橋 千晶, 北村 尚斗, 井手本 康

Tokyo Univ. of Sci., °Aika Satou, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto

E-mail: 7224530@ed.tus.ac.jp

1. 目的 Mg 二次電池は Li イオン電池に続く次世代二次電池として注目されており、高い体積エネルギー密度、高い安全性、低コスト化が期待されている。しかし Mg イオンは 2 価のカチオンのため拡散が困難であり、実用化には至っていない。当研究室では先行研究にて高い放電容量を示したスピネル型正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ¹⁾、および良好なサイクル特性を示した $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ²⁾ を端成分に持つ $\alpha \text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4-(1-\alpha)\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ を扱ってきた。この系は $\alpha=0.3$ $x=0.6$ $y=0.1$ の組成で初回放電容量 230mAh/g であり、同時に高いサイクル特性を示した³⁾。本研究では更なる電池特性向上を目的とし、 $\alpha=0.5$ $x=0.6$ ($y=0.1, y=0.15$) の組成について電池特性を評価した。また量子ビームにより平均・局所・電子構造の解析を行い、電池特性との関係を考察した。

2. 実験 本研究では各組成の $0.5\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4-0.5\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ を、各金属の硝酸塩と VOSO_4 、 Na_2CO_3 を用いて逆共沈法により合成した。これらの試料について粉末 X 線回折により相を同定し、ICP により金属組成を決定した。また電池特性を評価するため三極式セルで 90 °C、40°C における充放電試験を行った。また、放射光 X 線回折(BL19B2, SPring-8)と中性子線回折(iMateria, J-PARC)を用いた Rietveld 解析(RIETAN-FP)により平均構造の解析、MEM により電子構造の解析、XAFS(BL14B2, SPring-8)より遷移金属の酸化状態と局所構造をそれぞれ検討した。

3. 結果と考察 X 線回折測定の結果、全ての試料がスピネル型構造 $Fd-3m$ の単一相であることが分かった。90°C における充放電試験において、組成 $y=0.15$ (V 仕込み量 1 倍) は初回放電容量 110mAh/g を示し、その後増加して 10 サイクルで 150mAh/g を示した(Fig1)。同組成で V 仕込み量を 1.15 倍にして合成した試料の場合、放電容量は劣るものの、安定した容量維持率を示した。粉末試料の Rietveld 解析の結果、全ての試料で 8a サイト、16d サイトにおけるカチオンミキシングが確認された。しかし、高い放電容量を示した V 仕込み量等倍の $y=0.15$ は、8a サイトの Mg 占有率が高いことが確認され、充放電に関与する Mg 量が多いことが分かった。更に MEM 解析により、8a-32e サイトの電子密度が低く、Mg が動きやすい構造であることが分かった。また XAFS より、Co や V が最も歪が小さくなる価数を取ることが分かった。以上のような特徴が高い放電容量に繋がったと考えられる。

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 et al., J. Power Sources, 482, 228920 (2021). 2) Y. Idemoto et al., J. Power Sources, 455, 227962 (2020). 3) Y. Idemoto et al., PRiME2024,A09-1422, Honolulu, HI (2024)

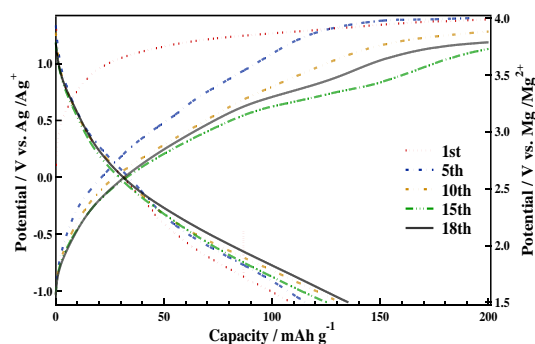


Fig1. Discharge-charge profiles of $\alpha=0.5$, $x=0.6$, $y=0.15$ at 90°C

マグネシウム二次電池正極材料 $\text{Mg}_{1+2x}\text{Mn}_{2-3x}\text{V}_x\text{O}_4$ の 正極特性と量子ビームを用いた平均・局所構造解析

Cathode properties of magnesium rechargeable battery cathode materials $\text{Mg}_{1+2x}\text{Mn}_{2-3x}\text{V}_x\text{O}_4$ and
average and local structure analysis using quantum beams

東京理科大学¹, °矢竹 克¹, 北村 尚斗¹, 石橋 千晶¹, 井手本 康¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, °Masaru Yatake¹, Naoto Kitamura¹, Chiaki Ishibashi¹, Yasushi Idemoto¹,

E-mail: 7223574@ed.tus.ac.jp

1. 緒論 近年、次世代二次電池の開発が進められており、その候補としてマグネシウム二次電池が特に注目されている。一方、正極材料中では2価のMgイオンと酸化物イオンとの静電的相互作用が強いため、マグネシウムイオンが挿入・脱離しにくいという問題がある。我々は、新規正極材料として、高い放電容量を示すスピネル型構造を有する MgMn_2O_4 系材料に着目してきた。特に、本研究では MgMn_2O_4 の部分置換に着目し、Mnの一部をVで置換することで正極特性の改善を試みると共に、V置換が平均構造や局所構造に及ぼす影響について詳細に検討した。

2. 実験方法 MgMn_2O_4 (MMO)と $\text{Mg}_{1+2x}\text{Mn}_{2-3x}\text{V}_x\text{O}_4$ (MMVO; $x = 0.05, 0.1, 0.2$)を逆共沈法で合成した。粉末X線回折(XRD)測定を用いて相の同定と格子定数を算出した。ICP発光分光分析(ICP-AES)を用いて金属成分の組成を分析した。放電試験は3電極セルを用い、90°Cで実施した。試験では、対極としてAZ31を、参照電極としてAgワイヤーを使用した。試料の結晶構造(平均構造)は、放射光XRD測定(BL19B2, SPring-8)および中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)で得られた回折パターンを用いて、リートベルト解析(Rietan-FP)により評価した。さらに、Athenaを用いたX線吸収微細構造(XAFS)解析により、局所構造および電子構造を調べた。

3. 結果と考察 合成した試料のXRDパターンより、MMOの回折ピークは正方晶スピネル型構造に帰属され、MMVOは合成条件によって正方晶スピネル型構造MMVO (tetra)または立方晶スピネル型構造MMVO (cubic)に帰属された。これらの試料について放電・充電サイクル試験を行った。一例として、 $x=0.05$ のMMVO(tetra)の結果をFig. 1に示す。MMOと比較して、V置換MMVOは高い容量保持率を示した。

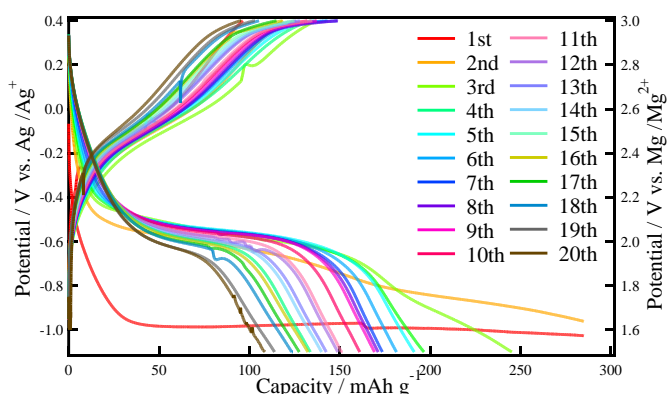


Fig. 1 Discharge/charge curves at 90 °C of MMVO (tetra) with $x=0.05$.

この正極特性の変化の要因を明らかにするため、MMOとMMVOの放射光XRDパターンを測定し、リートベルト解析を行い、占有率や歪みと正極特性の関係を考察した。

参考文献 1) S. Okamoto et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).

MgMn_{2-x}Fe_xO₄ の正極特性と平均・局所・電子構造

Positive electrode characteristics, crystal, local and electronic structures of MgMn_{2-x}Fe_xO₄

東理大創域理工¹ ○中山 竜迅¹, 北村 尚斗¹, 石橋 千晶¹, 井手本 康¹

Tokyo Univ. of Sci¹, °Ryujin Nakayama¹, Naoto Kitamura¹, Chiaki Ishibashi¹, Yasushi Idemoto¹

E-mail: 7223552@ed.tus.ac.jp

1. 目的 マグネシウム二次電池は、次世代二次電池の1つとして期待されている。しかし、その正極材料の性能は十分ではなく、新規正極材料の探索が必要である。本研究ではスピネル型構造の MgMn₂O₄ に特に注目した。先行研究では、MgMn₂O₄ は約 200 mAh g⁻¹ の高い放電容量を示しているが、ヤーンテラー歪みが生じることによりサイクル特性を維持できないことが問題点として挙げられる。本研究では、Fe 置換体である MgMn_{2-x}Fe_xO₄ (x=0~2) に着目し、サイクル特性などの正極特性と平均・局所・電子構造の評価を行った。

2. 実験 MgMn₂O₄ に関しては、逆共沈法により得られた前駆体を洗浄後に乾燥し、ボールミルした後、焼成(650°C, Air, 24 h)することにより試料を得た。Fe についても焼成温度を 500°C として同様に合成した。粉末 X 線回折測定と ICP-AES を行った。電気化学測定では、90°C にて放充電サイクル試験により正極特性を検討した。また、放射光 X 線回折パターン (BL19B2, SPring-8) を用いて Rietveld 解析(Rietan-FP)を行い、最大エントロピー法(MEM)により電子密度分布を解析した。さらに、X 線吸収微細構造測定(BL14B2, SPring-8)により電子・局所構造を検討した。

3. 結果と考察 各試料について粉末 X 線回折測定を行った。その結果、MgMn₂O₄ については正方晶のスピネル型構造に帰属され、Fe を置換した MgMn_{1.5}Fe_{0.5}O₄、MgMnFeO₄、MgMn_{0.5}Fe_{1.5}O₄、MgFe₂O₄ の主要なピークは立方晶のスピネル型構造に帰属された。ICP-AES の結果、MgMn₂O₄ と MgMn_{0.5}Fe_{1.5}O₄ については、仕込み組成と比べると Mg がやや少ない組成の試料が得られ

たが、その他の試料については概ね仕込み組成通りに制御できたことが分かった。放充電試験を行った結果、Fe 置換体において高い容量と優れたサイクル特性が得られ、Fe 置換により正極特性が向上することがわかった(Fig.1)。また、各試料について放射光 X 線を用いた結晶構造解析を行ったところ、概ね良好なフィッティングを得ることができた。得られた構造をもとに、占有率や歪みが正極特性に及ぼす影響を検討した。

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) S. Okamoto et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).

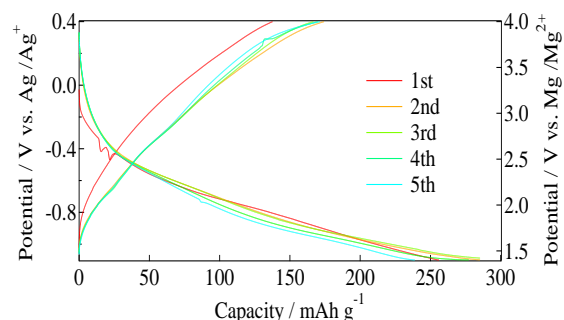


Fig.1 MgMnFeO₄ の放充電曲線

ダブルペロブスカイト構造におけるBサイト原子混成とバンドギャップエネルギーに関するML解析

Machine Learning Analysis of Double Perovskite B-site Composition and Band Gap Energy

日女大院理¹, 横浜市大院生命ナノ², 理研RCCS³, [○](D)小林(榎川)佐保¹, 金子 正徳²,

中嶋 隆人³, 山下 晃一², 村岡 梓¹

Japan Women's Univ.¹, Yokohama City Univ.², RIKEN Center for Computational Science³,
[○]Saho Kobayashi (Kajikawa)¹, Masanori Kaneko², Takahito Nakajima³, Koichi Yamashita², Azusa Muraoka¹

E-mail: m2456002ks@gr.jwu.ac.jp

高エネルギー変換効率を持つ次世代太陽電池の候補材料として、ハロゲン化ペロブスカイトが注目されている。しかし典型的なペロブスカイト太陽電池材料は有毒な鉛を含むという懸念がある。そのため、非鉛化ペロブスカイト材料として GeSn 系ペロブスカイト材料が有望視されている(Fig.1)。こうした B サイト原子の混成や原子置換は、バンドギャップエネルギーの調整や構造安定性の観点から実験的に注目されている。そこで、B サイト原子の混成がバンドギャップエネルギーに与える影響を解析することが必要である。

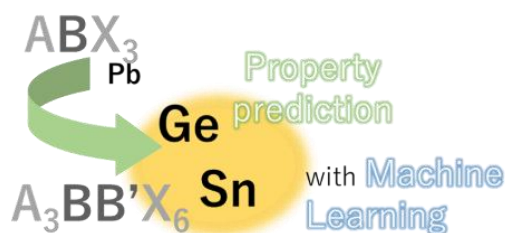


Fig. 1. Overview

近年、様々なモデルの提案に伴い機械学習を用いた分子の物性値予測や解析が増加している。特に CGCNN (Crystal Graph Convolutional neural network) [1]は原子と結合に関する特徴量を取り込むことができ、様々な対象分子の物性値予測に利用されている。CGCNNなどのニューラルネットワークのモデルは表現力が高く、高精度が得やすい一方で、解釈性が悪いという課題がある。ペロブスカイト太陽電池材料開発においては、モデルの精度とともに、物性値に影響を与える因子を解析することも重要である。

本研究では、構造が最適化されたダブルペロブスカイトを含むデータセット[2]に対して機械学習モデルの Random Forest (RF) [3]を用いた解析を行った。RFは決定木をベースにしたモデルであり、目的変数の予測に対する各特徴量の寄与率を特徴量重要度として算出することができる。特に、B サイト原子混合比が 0, 0.5, 1 の場合のバンドギャップの変化パターンを予測するモデルを学習させ、このモデルを分析することで、B サイト原子の混成がバンドギャップエネルギーに与える影響を解析する。

原子混合比が 0, 1 の組成について、族、原子半径などの原子固有の値から特徴量を作成した。目的変数には、シングルペロブスカイトのバンドギャップエネルギーの平均値との差分を用いた。モデルの予測結果と目的変数の散布図を Fig.2 に示す。平均二乗誤差(MSE)は 0.23eV であり、よく表現できているといえる。学習したモデルの決定木より、目的変数の予測に最も影響の大きいルートの条件はB サイトの族の平均値であった。またA サイト、X サイト原子の原子半径も特徴量に含んでいたが、ルートから3層の範囲では0もしくは1項目しか条件に出現せず、バンドギャップエネルギーに与える影響は限定的であると考えられる。

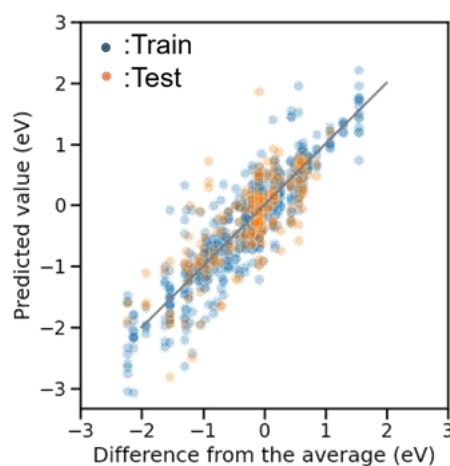


Fig.2. Label vs Prediction

【参考文献】

- [1] T. Xie *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **120**, 145301 (2018).
- [2] T. Nakajima *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4826-4831 (2017).
- [3] L. Breiman, *Machine Learning* **45**, 5-32 (2001).

LiおよびCaを触媒とした窒素還元反応における窒素三重結合切断過程とアンモニア生成の理論的研究

Theoretical Study on Nitrogen Triple Bond Cleavage and Ammonia Formation in Nitrogen Reduction Reactions Catalyzed by Li and Ca

日女大院理¹, 横浜市大院生命ナノ² ◯(M1)岡村 千奈美¹, 村岡 梓¹, 山下 晃一²

Japan Women's Univ.¹, Yokohama City Univ.²,

◯Chinami Okamura¹, Azusa Muraoka¹, Koichi Yamashita²

E-mail: m2016020oc@ug.jwu.ac.jp

【序】 アンモニアは再生可能エネルギーのエネルギーキャリアとして注目されているが、従来のハーバー・ボッシュ法では高温・高圧条件下で多量のCO₂を排出するため、持続可能な社会の実現に向けた代替技術の開発が求められている。この課題に対し、恒藤らは、白金陽極と金属陰極を備えた電気化学セルを用いてLiを介する電気化学的窒素還元法を提案した^[1]。この方法では、Fig. 1に示すように、Liイオンがカソードで金属に還元されるとN₂と反応してLi_xN_yH_z層が形成され、その後、プロトンとの反応でアンモニアが生成される。現在、これは、電気化学的アンモニア合成を明確に行える唯一のパラダイムと期待されている^[2]。さらに、FuらはCaがLiに代わる触媒として機能し、同様に室温で窒素分子の三重結合を切断可能であることを報告した^[3]。しかし、いずれの触媒についても、窒素還元反応におけるメカニズムや触媒活性の詳細は未解明の部分が多く、これらの解明が重要な課題だ。

【結果】 本研究では密度汎関数法を用いて、LiおよびCa触媒が窒素分子の三重結合を切断する過程の反応経路を検討した。金属触媒と窒素分子の反応によるLi₃NやCa₃N₂の生成を通じて、反応条件により形成される窒化リチウム(Li_xN_y)相・窒化カルシウム(Ca_xN_y)相における熱力学的安定性と、触媒活性を検討した。まず、(Li)₁₀クラスターでは、N≡N結合がクラスター内に取り込まれ、2.4-2.6 Åでエネルギーが大幅に減少し、結合が切断されることが分かった(Fig. 2)。このとき、Liの最小ユニットである三角形の三原子が窒素間に入り込むことで窒素の結合が切断されていることが確認できた。Caの場合、N≡N結合の切断は2.2-2.4 Åで起こり、Liに比べてエネルギー障壁が低く、効率的な窒素還元が示唆された。これらの結果は、CaがLiよりも高い触媒効率を持つ可能性を示している。

さらに、窒化物(Li₁₀N₂およびCa₁₀N₂)とプロトンの反応によるアンモニア生成過程を調べた。Li触媒、Ca触媒ともに、外側に配位した窒素原子がプロトンを受け取り、アンモニア分子を形成する。この過程では、窒素の周囲に配位していたLiやCaが一つのクラスター状になっていることが確認された(Fig. 3)。また、CaはLiに比べてN-N遷移エネルギーやN₂解離エネルギーが小さく、高いファラデー効率を実現している^[4]ことを明らかになった。

【参考文献】

[1] A. Tsuneto, et al., *Chem Lett.*, **22**, 851 (1993) [2] H.-L. Du et al., *Nature*, **609**, 722 (2022) [3] X. Fu, et al., *Nature*, **23**, 101 (2023) [4] J. McEnaney, et al., *Energy Environ. Sci.*, **10**, 1621 (2017)

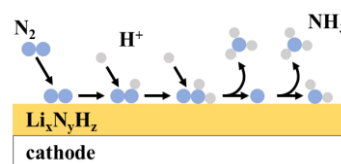


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction on the Li_xN_y layer.

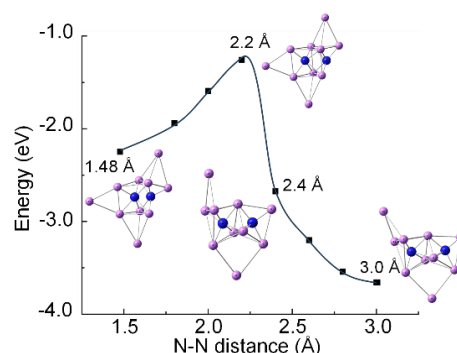


Fig. 2. N≡N cleavage process in (Li)₁₀.

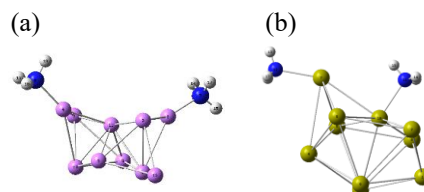


Fig. 3. Ammonia structure formed by adsorption of hydrogen atoms. (a) Li₁₀N₂. (b) Ca₁₀N₂.

マイクロ波照射によるフェノール樹脂からの水素生成

Hydrogen Generation from Phenolic Resin by Microwave Irradiation

I P. Abdi Karya¹, M. Fujii¹, K. Nakagawa², Y. Kageyama¹, Al Jalali Muhammad¹, F. Nishimura³,
T. Nishiumi¹, T. Asano^{1,2}, and S. Mitsudo^{1,2}

Dept. of Appl. Phys., Univ. of Fukui¹, FIR, Univ. of Fukui², HISAC, Univ. of Fukui³

E-mail: ipd23801@g.u-fukui.ac.jp

Abstract

Plastics can be categorized into flammable plastics that burn easily and flame-retardant plastics that resist burning. Polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are typical examples of flammable plastics, while flame-retardant plastics include polyvinyl chloride (PVC), fluorocarbon resins, and phenolic resins. A key characteristic of flame-retardant plastics lies in their molecular structure. Specifically, plastics containing halogen elements (e.g., fluorine, chlorine, bromine) or phosphorus exhibit low flammability. Fluoro resin (PTFE) is well-known for its exceptional flame retardancy.

We have used a microwave catalytic selective heating method to thermally decompose flammable plastics, enabling hydrogen recovery and carbon nanotube (CNT) synthesis^{1,2}. This study extends this approach to phenolic resin, a type of flame-retardant plastic.

Bakelite or phenol-formaldehyde (PF) is a type of flame-retardant plastic widely recognized for its strength, stiffness, and heat resistance capabilities. PF is commonly applied in electronic devices, boards, and wire installations. This polymer is also known as thermosetting resin because it is formed by heating so that it cannot be melted again. Due to its complexity, PF is one type of plastic that is very difficult to recycle. PF with molecular structure $(C_6H_6O-CH_2OH)_n$ has extractable hydrogen reserves. However, an appropriate and simple process is needed to extract H_2 without producing excessive CO_2 emissions.

Our method employs an iron-based catalyst that is highly microwave-responsive. We achieved selective heating through microwave irradiation by mixing this catalyst with Bakelite, which is not directly microwave-absorbent. This process generated a temperature gradient between the two materials, facilitating the decomposition of Bakelite's surface molecular structure, producing hydrogen and CNTs.

This study demonstrates a straightforward, environmentally friendly upcycling technology that leverages microwave catalytic selective heating. The method efficiently transforms plastic waste into hydrogen, a promising energy source, and CNTs, functional materials with diverse applications.

References

- [1] Abdi Karya. I P. et al., 84th JSAP., Poster, 19p-P01-4 (2023)
- [2] Abdi Karya. I P. et al., 71st JSAP., Poster, 22p-07-6 (2024)

電極埋込マイクロ流体デバイスによる水素発生反応の高効率化

High-efficient hydrogen evolution reaction by microfluidic device with electrodes

金沢大¹, 兵庫県大², °森本 将行¹, 永松 信二^{1,2}, 浅川 雅¹

Kanazawa Univ.¹, Univ. of Hyogo², °Masayuki Morimoto¹, Shinji Nagamatsu^{1,2}, Hitoshi Asakawa¹

E-mail: morimoto-m@se.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

マイクロ流体デバイスは電気化学反応を含めた多くの化学反応に対して、高い制御性と反応効率の向上をもたらし、既存プラントのマイクロ流体デバイスへの置換が期待されている。しかし、流れの発生にエネルギーが必要となるため、マイクロ流体デバイスのエネルギー効率の向上が課題である。その戦略の一つとして、イオンを含む液体を流動させ上流と下流の圧力差に比例して発生する流動電位を利用できると考えた。流路内に電極を設置した場合、流動電位による電位差によって電気化学反応が起きる可能性がある。本研究では、電極埋込マイクロ流体デバイスを使用し、流れから生み出される流動電位を有効利用した電解反応によって物質生産の高効率化を目指した。そのためのモデル反応として、水の電気分解による水素生成の実現可能性を検討した。

作製したマイクロ流体デバイスは2つのPt電極が流れ方向に横並びに埋め込まれている (Fig. 1a)。水素生成には1.23 V以上の電圧が必要となるが、流動電位によってその一部を補うことができ、電圧印加のみの場合と比べて水素生成のエネルギー効率を向上できると考えた (Fig. 1b)。水素生成のためにHCl溶液を検討し、最適濃度であった0.1 Mで流速と還元電流値の関係を-1.5 Vで評価した。流速が0の還元電流値を外挿から定義したところ、流速の増加とともに電流値が増加し、最大で23%還元電流値が増加した (Fig. 1c)。これは、外部電圧のみで水素生成を行うよりも、流動電位と組み合わせることで水素生成反応のエネルギー効率が向上することを示している。ただし、23%の向上は流体デバイスの機械的強度で制限された状態であり、デバイスの設計次第で23%以上の水素生成反応のエネルギー効率向上が期待できる。

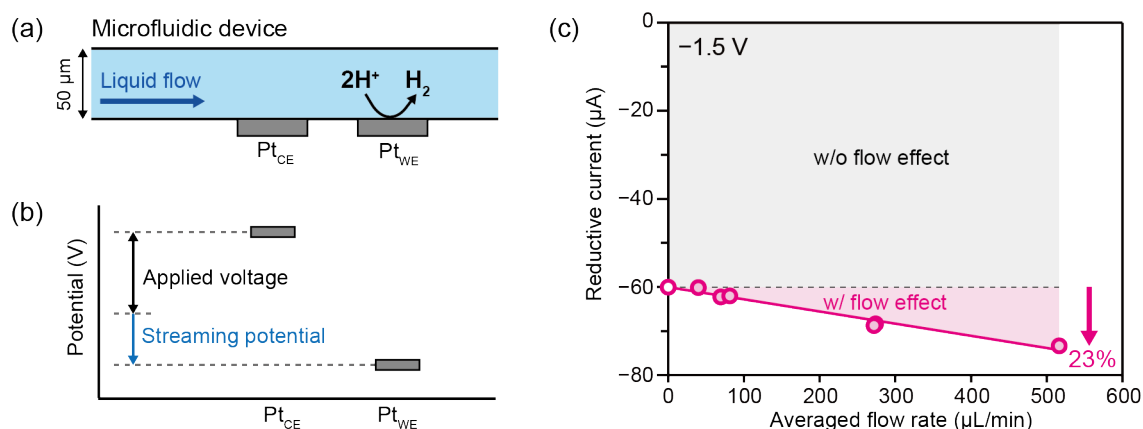


Fig. 1. (a) Schematic diagram of microfluidic device. (b) High-efficient hydrogen production by combining streaming potential and external applied voltage. (c) Relation between flow rate and reductive current at -1.5 V in 0.1 M HCl.

DFT analysis of interaction between adsorbed carbon dioxide and single-atom nickel-decorated graphene for carbon recycling applications

De La Salle University¹, University of the Philippines - Visayas², Osaka University³, Advanced Nanomaterials Investigation by Molecular Simulations (ANIMoS) Research Unit⁴, °Reilly Bautista¹², Kurt Irvin Rojas¹³, Melsa Rose Ducut¹, Nelson B. Arboleda, Jr. ¹⁴

E-mail: rvbautista2@up.edu.ph

1. INTRODUCTION AND METHODOLOGY

Carbon recycling processes, such as CO₂ methanation, require a catalyst, such as Ni, to occur. The proposed mechanisms for the process involve adsorption of CO₂ as the first step [1]. A catalyst for carbon recycling must first be able to demonstrate their ability to adsorb CO₂.

One way to enhance the catalytic ability of Ni is to combine it with a support structure such as graphene. For this study, the ability of a single-atom Ni decoration to adsorb CO₂ was investigated by utilizing spin-polarized density functional theory with van der Waals correction. The generalized gradient approximation of Perdew-Bruke-Ernzerhof was used as exchange correlation functional. A 4x4 graphene supercell sheet with a vacuum height of 20Å was constructed, with the nickel decoration at one of its hollow sites [2].

The molecule was then placed 1.75 Å atop the Ni decoration and then fully relaxed to find its adsorbed state. The suitability of the catalyst was analyzed by calculating its adsorption energy E_{ads} using the following formula:

$$E_{ads} = E_{CO_2ads} - E_{CO_2} - E_{Nigph}$$

where E_{CO_2ads} is the system energy of the adsorbed CO₂ Ni-decorated graphene system and E_{CO_2} and E_{Nigph} are the system energies of free CO₂ and Ni-decorated graphene, respectively. A negative value means that the CO₂ molecule was adsorbed by the Ni-decorated graphene. The resulting interaction was analyzed by identifying the involved orbitals through density of states (DOS) analysis and investigating the charge transfer through charge density difference (CDD) analysis and Lowdin charge analysis.

2. RESULTS AND DISCUSSION

The geometry of the CO₂ molecule changed as it was being adsorbed. The linear molecule was bent to 148.5°. The Ni decoration migrated from the hollow site to midway to the bridge site. The adsorption energy of -1.30 eV indicates that the molecule was adsorbed. The C-O bond in the adsorbed molecule was stretched from 1.17Å to 1.26Å, implying a weakening of the bond.

The DOS analysis shows activity between Ni's 3d orbitals and the 2p orbitals of the C and O atoms that are adjacent to the Ni atom. Both the CCD and Lowdin charge analysis indicates an increase in the charge density between the Ni and the molecule's C and O atoms, with these atoms sharing electrons. (Figure 1)

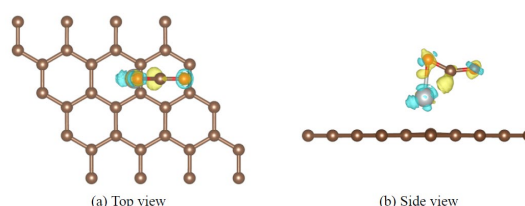


Figure 1. Charge density difference (CDD) of CO₂ adsorbed on Ni-decorated graphene. The yellow regions are where there is a gain in the charge density while the blue regions are where there is a loss in charge density. Legend for the atom colors: brown – carbon; gray – nickel; orange – oxygen. Isosurface: 0.0153088

In summary, the single-atom Ni-decorated graphene can adsorb CO₂ as shown by the negative adsorption energy, the resulting density of state changes, and the increase in the charge density in the region between the Ni decoration and the molecule. What remains is to investigate whether the catalyst will also significantly lower the activation barrier for the various dissociation reactions under the carbon recycling processes.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge DOST-COARE, whose High-Performance Computational facility made it possible to complete this study.

REFERENCES

- [1] F. Marques Mota and D. H. Kim, *From CO₂ methanation to ambitious long-chain hydrocarbons: alternative fuels paving the path to sustainability*, Chem. Soc. Rev., vol. 48, no. 1, pp. 205–259 (2019).
- [2] K. I. M. Rojas, A. R. C. Villagrancia, S. C. Narido, J. L. V. Moreno, and N. B. Arboleda Jr, *First principles study of H₂ adsorption on Ni-decorated silicene*, Mater. Res. Express, vol. 6, no. 5, p. 055509 (2019).
- [3] R. Bautista, K. I. M. Rojas, M. R. D. Ducut, and N. B. Arboleda Jr, *First-principles calculation of carbon dioxide adsorption on nickel-decorated graphene* [Conference presentation]. 23rd SPVM National Physics Conference: ConVIRTUALisation (2021).

スピネル型リチウムチタン系酸化物のナトリウムイオン吸蔵特性比較

Sodium-ion insertion activities of spinel-type lithium-titanium-oxide based compounds

産総研, °橘田 晃宜, 片岡 理樹, 小島 敏勝, 日沼 洋陽

AIST, °Mitsunori Kitta, Riki Kataoka, Toshikatsu Kojima and Yoyo Hinuma

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】

チタン系酸化物材料は、比較的高い電位で反応しうることから、金属析出フリーのナトリウムイオン電池の負極材料として興味を持たれている。中でもスピネル型構造のチタン系酸化物は、可逆的なナトリウムイオンの吸蔵と放出が可能であり、充放電過程での結晶構造の安定性が高いことから、優れたサイクル特性を示す。これまでに $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[1] 並びに $\text{Na}_3\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ ^[2] などの、負極材料が見出されているが、その他のスピネル型チタン系酸化物材料に関しては、十分な報告例はない。本研究では、代表的なスピネル型リチウムチタン系酸化物材料として LiTi_2O_4 および LiCrTiO_4 に着目し、これらのナトリウムイオン電池特性を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と比較した。

【実験】

固相焼成によって LiTi_2O_4 と LiCrTiO_4 を合成した。また $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は市販の電池用活物質粉末 (LT-112, 石原産業) を用いた。得られた粉末を電極活物質 (90 wt%) とし、アセチレンブラック (5 wt%) および PVDF (5 wt%) を混合した合材スラリーの塗工電極を作製した。電極を十分に乾燥後、リチウムイオン電池セル (対極 Li 箔) とナトリウムイオン電池セル (対極 Na 箔) を試作し、その充放電特性を比較した。

【結果】

図 1 には合成した材料の XRD (Cu-K α) プロファイルを示した。いずれの材料もスピネル型のリチウムチタン系酸化物に典型的なパターンを示し、不純物相等は見られなかった。以上より目的の化合物が単相で得られていることが確認できた。図 2 には各々の材料の充放電プロファイルを示した。図 2(a) に示したリチウムイオン電池特性は、いずれの材料も良好であり、可逆的なリチウムイオンの吸蔵/脱離が可能なが示された。一方で図 2(b) に示したナトリウムイオン電池は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外は、いずれも十分なナトリウムイオン吸蔵特性を示さなかった。リチウムイオンと異なり、ナトリウムイオンの吸蔵にはホスト化合物の構造だけでなく、その構成元素も影響すると考えられた。

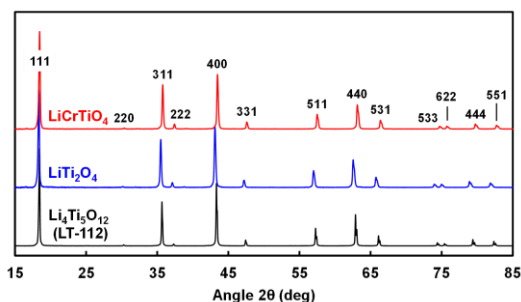


Figure 1 XRD profiles of prepared samples.

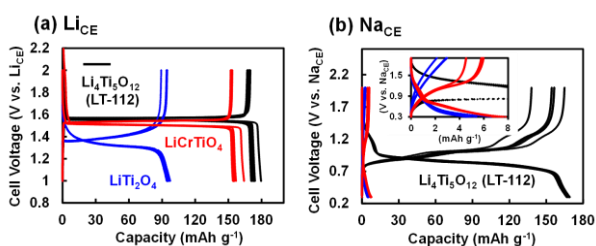


Figure 2 Electrochemical charge-discharge profiles of (a) Li-ion cells and (b) Na-ion cells.

【参考文献】 [1] L. Zhao et al., *Chin. Phys. B*, **21**, 028201 (2012).

[2] M Kitta et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 9322–9331 (2020).