

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) 13:30 ~ 15:15 皿 K209 (講義棟)

[14p-K209-1~7] 1.4 エネルギー変換・貯蔵・資源・環境

小栗 和也(東海大)

13:30 ~ 13:45

[14p-K209-1]

リチウムイオン電池用Si負極の表面被膜制御による特性改善

園田 真由¹、岡田 悠希¹、笠井 晴太¹、○春田 正和¹ (1.近大産業理工)

13:45 ~ 14:00

[14p-K209-2]

高い出力を示すメタノール液体熱電変換素子

○相羽 憧也¹、山田 悠¹、守友 浩^{1,2,3} (1.筑波大数物群、2.筑波大数物系、3.筑波大 TREMS)

14:00 ~ 14:15

[14p-K209-3]

粘度制御された電解液を用いた高出力な液体熱電変換

○山田 悠¹、相羽 憧也¹、守友 浩^{1,2,3} (1.筑波大数物群、2.筑波大数物系、3.筑波大 TREMS)

14:15 ~ 14:30

[14p-K209-4]

Cd-PBA負極を用いた三次電池

○坂本 優貴¹、守友 浩^{1,2,3} (1.筑波大数物群、2.筑波大数物系、3.筑波大 TREMS)

14:30 ~ 14:45

[14p-K209-5]

電極厚制御による三次電池の抵抗低減

○包 逸誠¹、守友 浩^{1,2,3} (1.筑波大数物群、2.筑波大数物系、3.筑波大 TREMS)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[14p-K209-6]

核沸騰領域における人工繊毛を用いた自発的流れ場形成の検討

○杉立 翼¹、杉岡 秀行¹、門田 和己¹ (1.信州大工)

15:00 ~ 15:15

[14p-K209-7]

微生物燃料電池の寿命向上に向けた細菌の活性評価

○山本 彩果^{1,3}、藤本 飛鳥^{1,3}、山口 愛^{1,3}、本田 杏奈^{1,3}、飯田 琢也^{2,3}、床波 志保^{1,3} (1.阪公大院工、2.阪公大院理、3.阪公大 LAC - SYS 研)

リチウムイオン電池用 Si 負極の表面被膜制御による特性改善 Improvement of cycle properties of Si negative electrodes for lithium-ion batteries by controlling surface films

近大産業理工 園田 真由, 岡田 悠希, 笠井 晴太, ◯春田 正和

Kindai Univ. Mayu Sonoda, Yuki Okada, Seita Kasai, ◯Masakazu Haruta

E-mail: haruta@fuk.kindai.ac.jp

【はじめに】リチウムイオン電池は車載用電池などに広く用いられているが、更なるエネルギー密度の向上が求められている。次世代リチウムイオン電池用の負極として従来の黒鉛に対して約10倍の蓄電容量を有するSi系材料が注目されている。Si負極は非常に大きな蓄電容量を有するものの、実用化のためには電極表面における電解液分解の抑制が必須である。電解液分解により分解生成物が電極表面に堆積し、過剰に堆積した分解生成物由来の被膜がリチウムイオンの伝導を阻害するとともに、電池内部のリチウムイオンを消費することで容量低下してしまう。従来リチウムイオン電池では添加剤を電解液に加えることで、添加剤が優先的に分解されて形成される被膜によって電解液分解を抑制している。しかし、分解反応によって形成される被膜の組成は複雑で、電解液分解抑制に有効な被膜組成については十分な理解が得られていない。そこで本研究では、薄膜技術を用いることで組成と構造を制御した人工被膜を形成し、電解液の分解抑制に効果的な被膜組成を明らかにすることを目指した。添加剤由来の被膜においてLiFの有効性が示唆されたことから^[1,2]、Si薄膜負極上にLiF人工被膜を形成し、充放電特性に与える影響を調べた。

【実験】RFマグネトロンスパッタによりSi薄膜(膜厚:100nm)を銅箔上に作製した。つづいて、LiF層(15, 60nm)をRFスパッタにより形成した。その後、アルゴン雰囲気グローブボックス内でSi電極をφ13mmに打ち抜き、対極にLi金属を用いてCR2032コイン型セルを構成した。電解液には従来リチウムイオン電池に用いられる1M LiPF₆/EC+DECとLiFを多く含有する被膜の形成が期待される5.5M LiFSI/DMC^[3]を用いた(以後、LiPF₆電解液、およびLiFSI電解液と略す)。作製したセルは、30°Cの恒温槽内で充放電試験を行った。なお、Si薄膜およびLiF被膜作製からセル組みのすべての工程は大気非暴露で行った。

【結果および考察】LiF被膜を形成したSi薄膜負極の寿命特性をFig. 1に示す。LiPF₆電解液において、LiFなしの場合、20サイクル程度で急激に容量劣化したのに対し、LiF被膜の形成により容量維持率が大幅に向上した。LiF膜厚は15nmに比べ60nmの方が優れた寿命特性を示した。LiFSI電解液を用いることで寿命特性はさらに向上した。LiFSI電解液ではLiF膜厚の薄い15nmの方が容量維持率が高くなった。両電解液ともLiF被膜による電解液の分解抑制が示されたが、電解液に依存してLiF被膜の最適膜厚が異なることが分かった。

謝辞 本研究は、JST革新的GX技術創出事業(GteX, JPMJGX23S3)、および科学研究補助金(No.22H01967)の助成を受けて実施された。

参考文献 [1] M. Haruta *et al.*, J. Electrochem. Soc. **165** (2018) A1874.; [2] M. Haruta *et al.*, Nanoscale **19** (2018) 17257.; [3] Y. Yamada, Electrochemistry **85** (2017) 559.

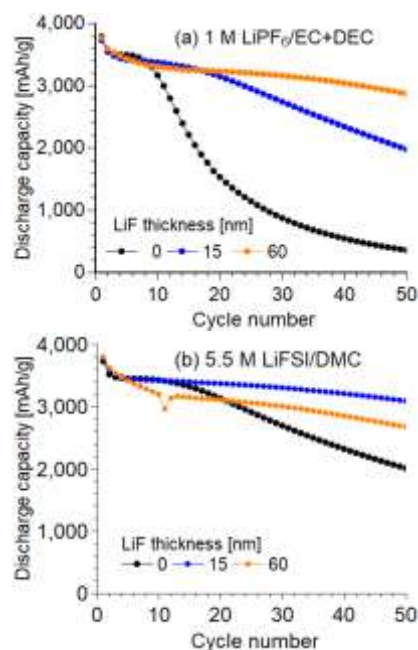


Fig. 1 Cycle performance of Si negative electrodes with and without LiF layers in (a) 1 M LiPF₆/EC+DEC and (b) 5.5 M LiFSI/DMC electrolytes.

高い出力を示すメタノール液体熱電変換素子 Methanol liquid thermoelectric converter with high power

筑波大数物群¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³

○相羽 憧也¹, 山田 悠¹, 守友 浩^{1,2,3}

Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹,

Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³

○Toya Aiba¹, Haruka Yamada¹, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

E-mail: s2320147@u.tsukuba.ac.jp

1. 背景

液体熱電変換素子 (LTE) は、環境熱を電力に変換するデバイスである。LTE の電極間に温度差 ΔT を印加すると、電気化学ゼーベック係数 α に比例した起電力 V が生じる。最大出力 W_{\max} は、 $W_{\max} = V_{\text{oc}}^2 / 4R$ (V_{oc} は開放電圧、 R は素子抵抗) と表される。最近、Wake ら[1]は、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 / \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ が溶解した Methanol (MeOH; 1.85 mV/K、0.5 M)、acetone (2.88 mV/K、0.1 M) 溶液の α が、水溶液 (1.56 mV/K、0.5 M) の α を上回ると報告した。したがって、MeOH や acetone 溶液を用いた LTE において、 R を下げることができれば W_{\max} を増大できる。

2. 実験方法

0.8 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 / \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ が溶解した MeOH および水溶液を電解液とする LTE を試作した。電極面積 s は 42 mm²、電極間距離 d は 2 mm である。電極は、グラファイト粒子が分散した塗布電極[2]を用いた。電極間に $\Delta T = 30$ K を印可し、電流 I - 電圧 V 特性を測定した。

3. 結果

図 1 に、MeOH LTE および水 LTE の出力特性を示す。 I - V プロットの切片と傾きは、それぞれ、 V_{oc} と R に対応する。

MeOH の V_{oc} (=44.3 mV) は、aqueous LTE の

V_{oc} (=36.7 mV) より、大きいことが分かる。そのため、MeOH LTE の W_{\max} (=0.52 W/m²) は、水 LTE の W_{\max} (=0.51 W/m²) と同程度となった。

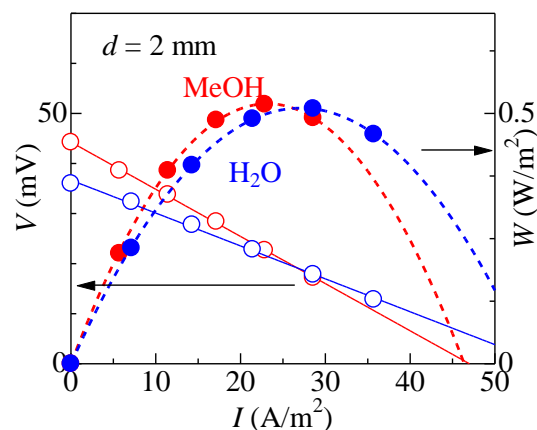


図 1 MeOH LTE (赤) および aqueous LTE (青) の出力特性。温度差 ΔT は 30 K、電極間距離 d は 2 mm である。実線 (破線) は最小二乗の一次 (二次) フィットである。

講演では、水、MeOH、acetone LTE の R の抵抗成分の温度依存性を報告するとともに、抵抗成分の観点から MeOH LTE を考察する。

[1] A. Wake, D. Inoue and Y. Moritomo, *Appl. Phys. Express*, 2022, **15**, 054002.

[2] T. Aiba, D. Inoue and Y. Moritomo, *Sustain. Energy Fuels*, 2024, **8**, 2138.

粘度制御された電解液を用いた高出力な液体熱電変換

High power liquid thermoelectric converter using viscosity-controlled electrolyte

筑波大数物群¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³

○山田 悠¹, 相羽 憧也¹, 守友 浩^{1,2,3}

Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹,

Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³

○Haruka Yamada, Toya Aiba, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

E-mail: s2111187@u.tsukuba.ac.jp

1. 背景

液体熱電変換素子 (LTE) は、環境熱を電力に変換するデバイスである。LTE の電極間に温度差 ΔT を印加すると、電気化学ゼーベック係数 α に比例した起電力 $V = \alpha \Delta T$ が生じる。最大出力 W_{\max} は、素子抵抗 R と開放電圧 V_{OC} を用いて $W_{\max} = V_{\text{OC}}^2 / 4R$ と表される。 W_{\max} を増大させるためには、 α の増大または R の低減が必要である。最近、電解液の溶液抵抗 R_s が粘性係数 η に比例することが報告された[1]。本研究では、 η の小さな電解液の探索を通じて、LTE の出力増大を目指した。

2. 実験方法

まず、0.8M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2/\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ が溶解した水、メタノール、アセトン、THF、PC の純溶液および混合溶液を作成し、 η を測定した。 η が小さい電解液とグラファイト粒子が分散した塗布電極[2]を用いた LTE を試作し、出力特性を評価した。電極面積 s は 42 mm^2 、電極間距離 d は 10 mm であった。また、温度差は $\Delta T = 30 \text{ K}$ であった。

3. 実験結果

図 1 は、水溶液および acetone- H_2O LTE の出力特性である。acetone- H_2O LTE の V_{OC} ($= 47.4 \text{ mV}$) は水溶液 LTE の値 ($= 34.4 \text{ mV}$) よ

り大きい。また、acetone- H_2O LTE の R ($= 2.06 \text{ m}\Omega/\text{m}^2$) は水溶液 LTE の値 ($= 1.43 \text{ m}\Omega/\text{m}^2$) に近い。そのため、acetone- H_2O LTE の W_{\max} ($= 0.27 \text{ W}/\text{m}^2$) は水溶液 LTE の W_{\max} ($= 0.21 \text{ W}/\text{m}^2$) より大きい。

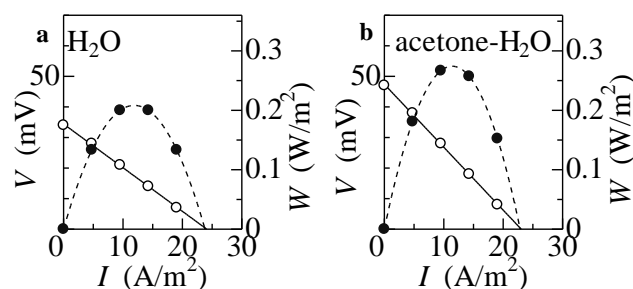


図 1 (a)水溶液と(b)acetone- H_2O LTE の出力特性。 $d = 10 \text{ mm}$, $s = 42 \text{ mm}^2$, $\Delta T = 30 \text{ K}$ である。実線 (破線) は最小二乗法による 1 次 (2 次) のフィッティングである。

講演では、 R_s と η の相関や他の電解液を用いた LTE の出力特性を示すとともに、高出力 LTE 開発に対して本アプローチ (η の小さな電解液の探索) の有効性を議論する。

[1] D. Inoue, and Y. Moritomo, RSC Adv., 2024, **47**, 18756.

[2] T. Aiba, D. Inoue, Y. Moritomo, Sustainable Energy Fuels, 2024, **8**, 2138.

Cd-PBA 負極を用いた三次電池

Tertiary battery with Cd-PBA anode

筑波大数物群¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³○坂本 優貴¹, 守友 浩^{1,2,3}Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹,Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³○Yuki Sakamoto¹, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

E-mail: s2320174@u.tsukuba.ac.jp

1. 背景

三次電池は正極活物質と負極活物質の温度係数 α の差を利用して、温度変化によって充電ができる電池である。三次電池の重要な性能指標である放電容量 Q_{TB} は、

$$Q_{TB} = \frac{\alpha^+ - \alpha^-}{\frac{\beta^+}{r} + \frac{\beta^-}{1-r}} \Delta T \quad (r = \frac{m^+}{m^+ + m^-})$$

と表すことができる。ここで、 $\alpha^+(\alpha^-)$ は正(負)極の温度係数、 ΔT は温度変化、 $\beta^+(\beta^-)$ は正(負)極の酸化還元電位の容量微分、 $m^+(m^-)$ は正(負)極の活物質重量である。 Q_{TB} を増大させるには α^+ と α^- の差を大きくするだけでなく、 β^+ と β^- を小さくする必要がある。Cd-PBAは $\alpha(= -1.18\text{mV/K})$ が大きく $\beta(=1.1\Omega\text{h/g}@0.64\text{V})$ が小さいため[1]、有望な負極活物質である。しかしながら、Cd-PBAの β が極小となる電位Eでは、典型的な正極活物質であるCo-PBAの β は大きい。

本研究では、正極活物質であるCo-PBAのCoを他の遷移金属と固溶し、0.64Vにおける β の最小化を試みた。そして、固溶体PBAを用いた三次電池CoMn-PBA/Cd-PBAを試作・評価し、 Q_{TB} の増大を実証した。

2. 実験方法

CoM-PBA粉末(M = Fe, Mn, Co, Ni, Cu)は、二種類の水溶液を滴下混合し、沈殿物として合成した。放電曲線を測定し、E- β 曲線を求めた。また、E=0.64Vにおける α を評価した。さらに、CoMn-PBA/Cd-PBAおよ

びCo-PBA/Cd-PBA三次電池を試作し、熱サイクル特性を比較した。

3. 実験結果

表1に、CoM-PBAにおけるE=0.64Vでの α と β を示す。CoMn-PBAとCoFe-PBAは正の α を示した。両者を比べると、CoMn-PBAの α は大きく、 β は小さい。すなわち、Cd-PBA負極に対して、CoMn-PBAは最適な正極活物質である。

M	Fe	Mn	Co	Ni	Cu
α (mV/K)	+0.33	+0.67	+0.41	-0.30	-0.13
β ($\Omega\text{h/g}$)	5.5	2.2	9.3	1.9	2.7

表1 CoM-PBAにおけるE=0.64Vでの α と β

図1に、CoMn-PBA/Cd-PBAおよびCo-PBA/Cd-PBA三次電池における Q_{TB} のサイクル依存性を示す。Co-PBA/Cd-PBA三次電池の Q_{TB} に比べ、CoMn-PBA/Cd-PBA三次電池の Q_{TB} が増大している。

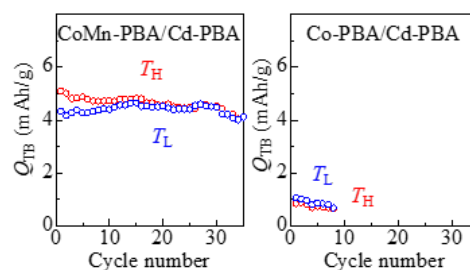


図1 (a)CoMn-PBA/Cd-PBAと(b)Co-PBA/Cd-PBA三次電池の放電容量 Q_{TB} のサイクル依存性。赤丸と青丸、それぞれ高温 $T_H(=50^\circ\text{C})$ と低温 $T_L(=20^\circ\text{C})$ での値である。

[1] Y. Moritomo, et al. J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 063801 (2021).

電極厚制御による三次電池の抵抗低減

Reduced battery resistance in tertiary battery composed of thick electrodes

筑波大数物群¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³○包 逸誠¹, 守友 浩^{1,2,3}Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹,Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³○Yicheng Bao¹, Yutaka Moritomo^{1,2,3}E-mail: s2320184@u.tsukuba.ac.jp

1. 背景

三次電池は、正極と負極の酸化還元電位の温度係数の差を利用して、加熱・冷却により充電できるエネルギーハーベスタの一つである。電池出力の最大値 W_{\max} ($= V_0^2/4R$) は、電池抵抗 R で決定される。抵抗成分の一つである電荷移動抵抗 R_{ct} は活物質表面の Na^+ の挿入・脱離に由来するため、活物質の活性表面積に反比例すると考えられる。本研究では、電極厚の異なる Co-PBA /Ni-PBA 三次電池を作製し、 R 、 R_s 、 R_{ct} を評価した。その結果、電極厚の増加に伴い、 R が低減することが分かった。

2. 実験方法

電極厚の異なる 2 つの三次電池(thin-TB および thick-TB) を作製した。 R は電流印加に伴う電圧降下で評価した。 R_s と R_{ct} は電気化学インピーダンス分光法 (EIS) で評価した。複素インピーダンスを、 R_s 、 R_{ct} 、CPE、ワーブルクインピーダンス Z_W から構成されるランドロス等価回路で解析した。

3. 結果と考察

図 1 に、 R 、 R_s 、 R_{ct} の温度依存性を示す。thin-TB では、 R_{ct} は R と同程度であり、 R_{ct} が R の支配要因であることが分かる。thick-TB では、 R_{ct} が著しく低減して

いる。その結果、 R も小さくなった。

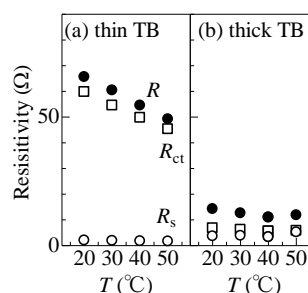


図 1 : (a)thin-TB、(b)thick-TB における電池抵抗 R 、溶液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{ct} の温度 T 依存性。

一般に、活性表面積は電気二重層キャパシタンス C_d で評価される [1]。そこで、CPE を C_d に置き換えた等価回路で複素インピーダンスを解析し、 C_d を評価した。表 1 に C_d と R_{ct} を示す。thick-TB では、 C_d が大きく、 R_{ct} が小さい。これは、活性表面積の増大が R_{ct} 低減の起源であることを示唆している。

表 1 : 三次電池の電気二重層キャパシタンス C_d と電荷移動抵抗 R_{ct} 。

電池名	20°C		50°C	
	$C_d(\mu\text{F})$	$R_{ct}(\Omega)$	$C_d(\mu\text{F})$	$R_{ct}(\Omega)$
thin-TB	2.1	49.0	2.9	36.7
thick-TB	3.7	6.0	4.8	5.9

参考文献

[1] P. Connor, et al., Z. Phys. Chem. 234, 979(2020)

核沸騰領域における人工繊毛を用いた自発的流れ場形成の検討

Investigation of spontaneous flow generation using artificial cilia in the nucleate boiling region

信州大工^{1, °}(M2) 杉立 翼¹, 杉岡 秀行¹, (B) 門田 和己¹

Shinshu Univ.^{1, °}Tsubasa Sugitate¹, Hideyuki Sugioka¹, Kazuki Kadota¹

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

自然界における自発的な流れの発生は非常に興味深い現象として注目されている。例えば、Jiang らは流路の上下にラチェット構造を用いて対称性を崩し、大規模な流れ方向の制御を実証した[1]。しかし、人工繊毛を用いて受動的に流れを制御する方法は確立されていない。一方で、未利用熱の活用方法は持続可能な社会において重要な課題である。そこで私たちのグループでは核沸騰領域において、弁として機能する膜[2]や固定斜め構造梁[3]を用いて正味の流れを生成する研究を進めてきた。しかし、方向性を持つ繊維から構成された人工繊毛を用いた流れ場の形成は実現されていない。そこで本報告では自発的な流れ場の形成手段として方向性を持つ人工繊毛を提案し、性能を評価するとともに、そのメカニズムについて報告する。具体的には基布に対して 18° の角度で植毛されたレーヨン繊維の人工繊毛を円形容器の壁面に配置すると、容器内に浮かべた円形浮遊物が核沸騰時に最大角速度約 2 rad/s (平均速度約 34 mm/s) となることが分かった。また、 960fps のハイスピードカメラによる撮影では気泡が約 $80\sim 180 \text{ mm/s}$ という非常に速い速度で斜め上方向へと上昇し正味の流れを生み出すことが確認できた。本研究は自然界における自発的な流れ場形成に対する理解を深め、未利用熱の活用方法としての応用が期待される。

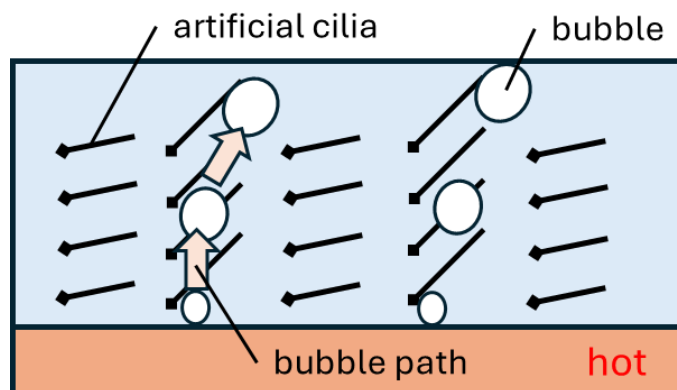


Fig1: Experimental equipment of spontaneous flow generation using artificial cilia

[参考文献]

- [1] H. Jiang, X. Zhu, V. Mathai, R. Verzicco, D. Lohse, and C. Sun, Physical review letters 120, 044501 (2018).
- [2] H. Sugioka, N. Higuchi, and Y. Someya, 60, 108001 (2021).
- [3] H. Sugioka and A. Miyauchi, Physics of Fluids 35, 024102 (2023).

微生物燃料電池の寿命向上に向けた細菌の活性評価

Evaluation of bacterial activity for improving the lifetime of microbial fuel cells

阪公大院工¹, 阪公大院理², 阪公大 LAG-SYS 研³○山本彩果^{1,3}, 藤本飛鳥^{1,3}, 山口愛^{1,3}, 本田杏奈^{1,3}, 飯田琢也^{2,3}, 床波志保^{1,3}Grad. Sch. of Eng.¹, Grad. Sch. of Sci.², RILACS³ in Osaka Metro. Univ.,○Ayaka Yamamoto^{1,3}, Asuka Fujimoto^{1,3}, Ai Yamaguchi^{1,3}, Anna Honda^{1,3}, Takuya Iida^{2,3}, Shiho Tokonami^{1,3}

E-mail: tokonami@omu.ac.jp

【研究背景】環境問題が深刻化する今日、再生可能エネルギーの利用が重要視されている。バイオマスエネルギーの一つである微生物燃料電池 (MFC) は、発電と同時に水の浄化が可能であるため、下水処理場などでの利用が期待されている。一方、発電量の低さや、電極への細菌固定に時間を要することなどが課題とされている。我々はこれらの課題解決に向けて、電極基板に発電菌を高密度捕捉する手法を開発してきた[1,2]。本研究では発電菌である *Shewanella loihica* の活性に着目し、MFC 作製前の細菌の培養条件を最適化することで電池寿命の向上を試みた。

【実験手法】培地量を調整して、菌と酸素との接触量を変化させ、16 時間振盪培養後の Optical Density(OD)を測定した。その後、各 OD 値における菌の ATP 濃度を測定した。さらに、OD を変えて MFC を作製し、時間変化に伴う発電量の変化を測定し、菌の活性と寿命の関係性を評価した。

【結果】培地量が少なく細菌と酸素の接触量が多い条件では、16 時間培養後の OD 値が高く、細菌の増殖が促進されることが確認された。各 OD 値における細菌の ATP 濃度測定結果を Fig. 1 に示す。OD 値が高くなるほど ATP 濃度が減少したことから、細菌の増殖が進むほど、菌の活性が低下したと考えられる。また、Fig. 2 に異なる OD 値 (1~3.34) の細菌を用いて作製した MFC の発電量の経時変化を示す。OD 1.45 で発電量が最も高い状態で長時間維持できることがわかった。この結果から、MFC 作製時の細菌の活性が発電量や寿命に影響を与えることが明らかとなり、細菌の培養条件を OD 1.45 程度に制御することが適していることが示唆された。

【参考文献】

[1] 山本彩果ほか、第 82 回 応用物理学会秋季学術講演会、23a-A306-5 (2022.9.23)

[2] S. Tokonami, S. Kurita, O. Karthaus, T. Iida et al., *Sci. Adv.*, **6**, eaaz5757 (2020).

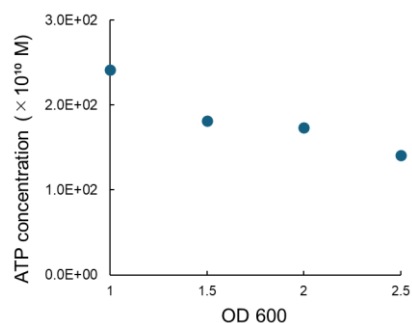


Fig. 1 Relationship between bacterial OD values and ATP concentrations.

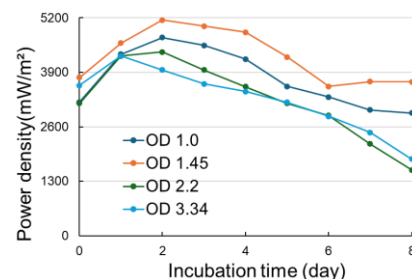


Fig. 2 Change in power density of MFCs by using bacteria with OD₆₀₀ values of 1.0-3.34.