研究成果報告書 科学研究費助成事業

元 年 今和 6 月 1 7 日現在

機関番号: 53101

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2015~2018

課題番号: 15K05136

研究課題名(和文)環境負荷の少ない新エネルギーと溶液中のエネルギー伝搬-微視的視点からの研究-

研究課題名(英文)Energy propagation in a solution with low environmental impact energy - Research from the microscopic point of view-

研究代表者

松永 茂樹 (Shigeki, Matsunaga)

長岡工業高等専門学校・一般教育科・教授

研究者番号:70321411

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文):環境負荷の少ない持続可能な新しいエネルギー源として、海水と淡水の塩分の濃度差を利用して発電するエントロピー電池について理論と分子動力学法を用いて考察した。また、海水中に二酸化炭素やメタン等が溶解した場合の熱伝導度や比熱などの熱物性の変化についても系統的に考察し、更に海水に硝酸イオンや硫酸イオン等が混入した場合の構造や輸送現象等の変化についても考察した。また、バイオ電池の電解質のモデルとして有機物が生理食塩水に溶解した場合についても考察した。更に、燃料電池に用いる溶融塩混合系や、アルカリハロゲン化物と貴金属ハロゲン化物の混合固体電解質についても考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 濃度差を利用して発電するエントロピー電池については、化石燃料の燃焼によらない環境負荷の少ない新しいエネルギー源として意義がある。海水中に二酸化炭素やメタン等が溶解した場合の熱伝導度や比熱などの熱物性の変化や、海水に硝酸イオンや硫酸イオン等が混入した場合について考察することは、温室効果ガスや大気汚染物質の影響を知る上で意義がある。バイオ電池の電解質のモデルとして有機物が生理食塩水に溶解した場合の考察も、環境や人体に害の無いエネルギー源として意義がある。燃料電池に用いる溶融塩混合系や、アルカリハロゲン化物と貴金属ハロゲン化物の混合固体電解質についても持続可能なエネルギーの輸送手段として意義がある。

研究成果の概要(英文): As a new sustainable energy source with low environmental impact, we investigated the entropy battery which generates electricity by using the difference of salinity of seawater and fresh water with the theory and molecular dynamics method. The changes in thermal properties such as thermal conductivity and specific heat when carbon dioxide and methane, etc. were dissolved in seawater were also systematically considered. In addition, changes in the structure and transport phenomena such as nitrate ion and sulfate ion were mixed in seawater were also investigated. It was also considered when the organic matter is dissolved in physiological saline as a model of the electrolyte of the bio-cell. Furthermore, the molten salt mixture system used in the fuel cell, and the mixing system of the alkali halide and noble metal halide were also discussed.

研究分野: 物性物理学

キーワード: 分子動力学 イオン導電体 シミュレーション 電解質水溶液 温室効果ガス 熱伝導度 誘電率 溶融塩混合系 超

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1.研究開始当初の背景

最近、環境負荷の少ない持続可能な新しいエネルギー源として、河川の河口付近での海水と淡水の塩分の濃度差(浸透圧)を利用して発電する「エントロピー電池」がスタンフォード大学等のグループによって提案されている。高価なイオン分離膜を使わないため、 セルの構造が簡単で高い変換効率が期待できるという利点がある。淡水と海水を混合する際にエントロピーが増加するので「エントロピー電池」と呼ばれている。河口では、淡水と海水は常に混合され、エントロピーが増加しているが、このエネルギーを利用して発電できる量は、日本の発電電力量の倍に相当すると言われている。

一方、近年大気中の二酸化炭素の温室効果については多くの研究が行われてきた。しかし、大 気中とともに、海水中の二酸化炭素濃度も同時に増加している。申請者のこれまでの研究で、 海水に二酸化炭素が飽和するまで溶解した場合には、海面下約 8000m の深海に相当する圧力 を加えると顕著な「熱伝導度の低下」が見出されており、海水が熱を伝えにくくなるという異 常が起きていることが予想される。もう一つの温室効果ガスであるメタンに関しては、エネル ギー資源としてメタンハイドレートが注目を集めているが、これまでの我々の研究で、海水に メタンが混入した場合も、深海で熱伝導度の著しい低下が認められている。また、海水に硝酸 イオンや硫酸イオン等の汚染に係わるイオンが混入した場合の水質変化も重要な問題である。 溶融塩混合系については、環境への影響が少ない燃料電池の電解質として用いられている。反 応イオンが炭酸イオンの場合、陰極側に二酸化炭素が濃縮される。これを利用して大気中の二 酸化炭素を回収する試みも始まっており、温室効果による地球温暖化を防ぐ観点からも注目さ れている。溶融塩混合系の動的性質などの融体の物性は、我々のこれまでの溶融炭酸塩混合系 に関するシミュレーションによる研究も含めて数少なく、十分調べられていない。更に、アル カリ金属ハロゲン化物と貴金属ハロゲン化物の混合系の中にはRbAg4I5のように室温で超イオ ン導電体となる物質があり、低温で使用できる電池等への応用が期待される。申請者は初めて RbAg₄I₅の融体での分子動力学法による研究を行い、種々の物性について考察してきた。

2.研究の目的

海水の濃度差による発電については、混合による溶液中のエントロピーの変化に直接関係する誘電率の濃度依存を理論的に考察し、エントロピー電池の発電効率を最適化する条件について検討する。同時に、分子動力学シミュレーションを行って誘電率の濃度変化を求め、理論式から求めた結果と比較検討する。海水中に二酸化炭素やメタンが溶解した場合の物性の変化について、海水の水質変化について、より実際に近い海水のモデルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、熱伝導度や比熱などの熱物性も含めて系統的に調べ、温室効果ガスが混入した海水は熱を溜め込みやすくなるのか、という点について考察していく。更に、硝酸イオンや硫酸イオン等が海水に混入した場合の物理化学的な変化について研究を進めていく。

エネルギーを伝達する溶融塩の研究については、溶融塩混合系の分子動力学シミュレーションを行い、種々の物性について考察する。また、貴金属ハロゲン化物とアルカリハロゲン化物の混合系については、遮蔽されたイオン間のポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、得られた結果と実験を比較検討する。

3.研究の方法

(1) 海水の濃度差に起因するエントロピー及び誘電率の差異による電池、及び温室効果ガスや大気汚染ガスが海水に溶解した場合の理論及びシミュレーションによる研究

環境にやさしいエネルギー源として、海水の濃度差を利用して発電する電池に関しては、これまでの我々のグループの水溶液の理論及び分子動力学法(MD)による研究を踏まえて、エントロピーと誘電率に着目して研究を行なう。海水の濃度差が変化することによる混合のギップスの自由エネルギーの変化、さらに誘電率の変化を MD と理論で考察する。発展的な研究として、バイオ電池の電解質として、有機物が生理食塩水に溶解した場合についても、水溶液中の第一原理計算によって有機分子のイオンの形状を決定し、次に MD を行なって溶液中の輸送現象と、濃度の変化による誘電率の変化について考察する。

温室効果ガス等が海水に溶解した場合については、これまでの研究で海水に二酸化炭素が飽和するまで溶解した場合には、海面下約 8000m の深海に相当する圧力を加えると顕著な「熱伝導度の低下」が見出されており、海水が熱を伝えにくくなるという異常が起きていることが予想されている。本研究ではこの点についてさらに詳細に研究を行なう。

(2) 燃料電池に用いられる溶融塩混合系についての研究

燃料電池の電解質として用いられる溶融塩の混合系に関して、分子動力学シミュレーションを行い、融体の構造や輸送現象、さらに動的性質について考察する。その際、我々のこれまでの溶融炭酸塩混合系の研究を踏まえて研究を遂行する。スクリーニングの効果を考慮した二体ポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行ない、二体分布関数や輸送係数を求めて実験の結果と比較検討する。さらに、我々のこれまでの室温で超イオン導電体となる銀ハロゲン化物とアルカリハロゲン化物混合系 RbAg₄I₅ の研究を踏まえて、新たな系の分子動力学シミュレーションによる研究を行う。その際に遮蔽されたポテンシャルを用いて、シミュレーショ

4.研究成果

本研究において得られた主な結果は以下の通りである。文末の番号は論文の番号に対応している。

エントロピー電池の研究に関しては、電力創出と密接に関連する電解質水溶液中の誘電率について分子論的手法によって考察し、電解質のイオンの周囲の水分子の配向を考慮することによって、電解質溶液中の誘電率の濃度依存について検討した。さらに電解質イオンの周囲の誘電率を表す関数を仮定し、実験データを概ね再現できる結果を得た。さらに、海水のモデルとしての塩化ナトリウム水溶液に二酸化炭素及びメタン等が飽和するまで溶解した場合の海水の物性変化について、海面直下から深さ 1000m に相当する 100MP までの圧力を加えた場合の物性変化について分子動力学シミュレーション(MD)によって考察した。二酸化炭素に関しては、電離して炭酸水素イオンになった場合についてもシミュレーションを行った。特筆すべき現象として、80MP 以上の圧力を加えた場合に顕著な熱伝導度の低下が見られた。また、二体分布関数から二酸化炭素やメタンの周囲の配位数の減少が見られた。これらの物性異常が海水中の錯体形成によるものと考え、炭酸水素イオンの回転相関を求め、炭酸水素イオンと水分子との錯体の1ife time を求めた。海水に硝酸イオンが混入した系についても考察し、構造と輸送現象の濃度変化について考察した。特筆すべき現象として、海水中のイオン電導度が Nernst-Einsteinの関係式から予想される値から大きく減少するとういう結果が得られた。これは、溶液中に硝酸イオンを含む錯体が形成され、イオン伝導に寄与するイオンの数が大きく減少するためと考えられる。(7),(8),(9).

電解質水溶液については、さらに硫酸イオンが海水に混入した場合について考察した。硫酸イオンの形状と電荷を量子化学計算ソフト Gaussian を用いて決定し、MD を用いて溶液中の水分子とイオンの位置関係を推定した。さらに輸送係数、粘性係数等の硝酸イオンの濃度による変化を求めた。特筆すべき事項として、実験的に得られているイオン電導度は、シミュレーションによって Nernst-Einstein の関係から予想されるイオン伝度々の約 1/3 程度であった。これは溶液中に硫酸イオンを含む錯体が形成され、イオン伝導が阻害されているためであると予想し、回転相関関数を用いて錯体の life time を推定した。

有機物の水溶液に関しては、グリシンの水溶液による二酸化炭素の吸収について、吸収される二酸化炭素濃度の違いによる構造と輸送現象の変化について、MD によって考察した。第一原理計算によってグリシンと二酸化炭素の結合を再現し、結合エネルギーを見積もった。電解質水溶液における誘電率に関しては、周波数依存性について検討を行った。溶融塩混合系に関しては、当初予定していた炭酸溶融塩混合系についてはすでに多くの先行研究が行なわれているため、MD による研究が行なわれていない系を先に実施することにして、今回は室温近傍でガラス転移して超イオン伝導ガラスとなる AgI-AgPO $_3$ 系について MD による研究を行なった。転移温度以下での構造はガラス状態の性質を示していることが、ボロノイ多面体解析等から確かめられた。(4),(5),(6).

溶融塩混合系に関しては、特に貴金属ハロゲン化物とアルカリ金属ハロゲン化物の混合系の内,ガラスの網の目構造を形成する P,B,Mo 等の酸化物を含まずにガラス転移を起こして室温で超イオン導電体となる銀ハロゲン化物とアルカリハロゲン化物の混合系である AgI-AgCI-CsCI系について、融体とガラス転移による構造と輸送現象の変化を求め、電子状態の変化についても第一原理計算によって考察した。(3).

有機物の水溶液については,安全な生物電池として有望な乳酸、グリコール酸等の水溶液について MD による研究を行った。乳酸、グリコール酸は生分解性ポリマーを形成することでも知られている。生分解性ポリマーが生体内や皮膚の表面で分解する際に生成する乳酸やグリコール酸が燃料となって動作するバイオ電池が提案され、実用への応用が期待される。本研究では、乳酸と酸化物であるピルビン酸、及びグリコール酸と酸化物であるシュウ酸の、それぞれの陰イオンの形状と電荷を、量子化学計算ソフト Gaussian を用いて決定した。次に、バイオ電池の電解質のモデルとして、これらの有機分子を塩化ナトリウム水溶液に溶解した溶液において MD を実行し、二体分布関数を求めて水分子とイオンの位置関係を推定した。さらに、溶液の輸送係数、粘性係数等の輸送現象や動的性質についても考察した。特筆すべき事項として、溶液の電気的性質である誘電率について、有機分子の低濃度側でこれまで知られていない異常が見出された。これまで有機物の水溶液の誘電率に関する考察は多くはなく、この誘電率の異常についてはさらに継続して詳細に考察していく必要がある。(1),(2).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- (1) Shigeki Matsunaga, "A molecular dynamics study on lactic acid/pyruvic acid aqueous solution used in a biofuel cell", AIP Conference Proceedings, 查読有, 1981, 2018, 020115-1-020115-4. 10.1063/1.5045977
- (2) Shigeki Matsunaga, "Molecular dynamics study on glycolic acid in the physiological salt

- solution", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 查読有, 369(1), 2018, 012014-1-012014-6. 10.1088/1757-899X,/369/1/012014
- (3) Shigeki Matsunaga, "Structure and transport properties of AgI-AgCl-CsCl glasses: molecular dynamics study", Ionics, 意,有 , 24(5), 2018, 1371-1376. 10.1007/s11581-017-2302-8
- (4) Shigeki Matsunaga, "Molecular Dynamics Study on Carbon Dioxide Absorbed Potassium Glycinate Aqueous Solution", Journal of Solution Chemistry, 查読有, 46(12), 2017, 2268-2280. 10.1007/s10953-017-0700-1
- (5) Shigeki Matsunaga, "Molecular dynamics study on glass and molten state of AgI-AgPO3", EPJ Web of Conferences, 查読有, 151, 2017, 03005-1-03005-8. 10.1051/epjconf/201715103005
- (6) Shigeki Matsunaga, "Effect of sulfate anion on the structure and transport properties of seawater: A molecular simulation study", Journal of Molecular Liquids, 查読有, 226, 2017, 90-95. 10.1016/j.molliq.2016.09.013
- (7) Shigeki Matsunaga, "Effect of Greenhouse Gases Dissolved in Seawater", International Journal of Molecular Sciences,查読有, 17, 2016, 45(18pp). 10.3390/ijms17010045
- (8) Shigeki Matsunaga, "Molecular simulation study of structure and dynamical properties of nitrate anion in sodium chloride aqueous solution", Molecular Simulation, 查 読有, 41, 2015, 913-917. 10.1080/08927022.2014.976637
- (9) Shigeki Matsunaga, "Influence of HCO³⁻ ion on Structure and Transport Properties of Seawater", Transactions of the Materials Research Society of Japan, 查読有, 40, 2015, 373-377. 10.14723/tmrsj.40.373

[学会発表](計 32 件)

- (1) 松永茂樹, 日下部征信, 田巻繁, "電解質水溶液の構造と輸送現象 VII", 日本物理学会 第74回年次大会(2019年), 2019年3月15日, 九州大学 伊都キャンパス(福岡県福岡市).
- (2) 松永茂樹,日下部征信,田巻繁,"分子シミュレーションによるバイオ燃料電池に使用される生体分子の水溶液に関する研究 動的性質と誘電率 ", 第47回日本物理学会新潟支部例会,2018年12月15日,新潟大学理学部(新潟県新潟市).
- (3) Shigeki Matsunaga, "Simulation Study on Aqueous Solutions of Bio-molecules Used in Biofuel cells", 6th Edition of International Conference and Exhibition on Organic Chemistry, 2018 年 8 月 17 日, Dublin, Ireland.
- (4) Shigeki Matsunaga, "Thermal Diffusion of Li+ and Na+ in Molten and Superionic Li $_2$ SO $_4$ -Na $_2$ SO $_4$: Molecular Dynamics Study", 13th International Meeting on Thermodiffusion, 2018 年 9 月 13 日, Imperial College London, UK.
- (5) Shigeki Matsunaga, "A Molecular Dynamics Study on Lactic acid / Pyruvic acid Aqueous Solution used in a Biofuel Cell", The 9th Conference on Times of Polymers (TOP) & Composites, 2018 年 6 月 19 日, Ischia, Italy.
- (6) Shigeki Matsunaga, "Molecular dynamics study on glycolic acid in the physiological salt solution", The 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018), 2018 年 4 月 11 日,北九州国際会議場(福岡県小倉市).
- (7) 松永茂樹,日下部征信,田巻 繁,"溶融塩混合系の構造と輸送現象",日本物理学会第73回年次大会,2018年3月23日,東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市).
- (8) 松永茂樹,日下部征信,田巻 繁,"分子動力学法によるカリウム-グリシン水溶液による二酸化炭素吸収 構造と動的性質 ",平成 29 年度日本物理学会新潟支部第 46 回例会,2017年 12 月 9 日,日本歯科大学新潟生命歯学部(新潟県新潟市).
- (9) 松永茂樹 ,"二酸化炭素吸収に用いる有機物水溶液の構造",日本中性子科学会第 17 回年会 , 2017 年 12 月 2 日 , 福岡大学(福岡県福岡市).
- (10) Shigeki Matsunaga, "A simulation study on a glucose aqueous solution used in a biofuel cell", 2017 International Conference on Advances in Biomedicine and Biomedical Engineering (ICABBE) 6th International Conference on Biotechnology and Bioengineering (ICBB), 2017 年 9 月 27 日, Offenburg Univ. of Applied Sciences, Germany.
- (11) 松永茂樹, 日下部征信, 田巻繁, "溶融塩混合系の構造と輸送現象", 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017年9月22日, 岩手大学 (岩手県盛岡市).
- (12) Shigeki Matsunaga, "Molecular Dynamics Study of the Structure and Transport Properties of Molten Li₂SO₄-Na₂SO₄ System", International Union of Materials Research Societies The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), 2017 年 8 月 30 日,京都大学(京都府京都市).
- (13) Shigeki Matsunaga, "Structure and transport properties of all-halide superionic glasses: A molecular dynamics study", International Union of Materials Research Societies The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), 2017 年8月30日,京都大学,(京都府京都市).

- (14) 松永茂樹, 日下部征信, 田巻繁, "溶融塩混合系の構造と輸送現象", 日本物理学会 72 回年次大会, 2017年3月18日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府豊中市).
- (15) 松永茂樹,日下部征信,田巻繁 分子動力学法による AgI-AgPO3 融体とガラス転移の研究,平成 28 年度日本物理学会第 45 回新潟支部例会,2016 年 12 月 10 日,新潟大学 (新潟県新潟市).
- (16) 松永茂樹, "硫酸イオンの海水への混入による構造と輸送現象への影響", 第 39 回溶液化学シンポジウム, 2016 年 11 月 9 日, 産業技術総合研究所 (茨城県つくば市).
- (17) Shigeki Matsunaga, "Structural Features of Carbon Dioxide absorbed Potassium-Glycinate Aqueous Solution: A Molecular Dynamics Study", The 4th International Conference on Molecular Simulation (ICMS2016), 2016 年 10 月 24 日, Shanghai, China.
- (18) 松永茂樹, 日下部征信, 田巻繁, "溶融塩混合系の構造と輸送現象",日本物理学会 2016 年 秋季大会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学 (石川県金沢市).
- (19) 日下部征信, 松永茂樹, 田巻繁, "電解質水溶液の誘電率 ", 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学 (石川県金沢市).
- (20) Shigeki Matsunaga, "Molecular dynamics study on AgI-AgPO $_3$ glass and its melt", 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), 2016 年 9 月 6 日, Bonn-Bad Godesberg, Germany.
- (21) Shigeki Matsunaga, "Molecular Dynamics Study on Structure and Shear Viscosity of Carbon Dioxide Absorbed K-Glycinate Aqueous Solution", The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), 2016 年 8 月 11 日,京都テルサ (京都府京都市).
- (22) Shigeki Matsunaga, "Structure and transport properties of AgI-CsCl-AgCl glasses: A molecular dynamics study", 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2016), 2016 年 7 月 5 日, 奈良春日野国際フォーラム(奈良県奈良市).
- (23) 松永茂樹, "分子動力学法による酸性雨が海水のエネルギー循環に及ぼす影響の研究", 公益財団法人 前川報恩会 平成 26 年度学術研究助成代表報告, 2016 年 5 月 14 日, 公益財団法人 和敬塾 本館 (東京都文京区).
- (24) 松永茂樹, 日下部征信,田巻繁,"電解質水溶液の構造と輸送現象",日本物理学会第71回年次大会,2016年3月20日,東北学院大学(宮城県仙台市).
- (25) 日下部征信,松永茂樹,田巻繁,"電解質水溶液の誘電率 ",日本物理学会 第71回年次大会,2016年3月20日,東北学院大学(宮城県仙台市).
- (26) 松永茂樹, "硫酸イオンが海水の構造と輸送現象に及ぼす影響: 分子動力学法による研究", 平成 27 年度 日本物理学会新潟支部 第 44 回例会, 2015 年 12 月 5 日, 新潟大学 (新潟県新潟市).
- (27) 武田亜利沙, 日下部征信, 松永茂樹, "溶融塩の粘性に関する研究 ", 平成 27 年度 日本物理学会新潟支部 第44回例会, 2015年12月5日, 新潟大学(新潟県新潟市).
- (28) 松永茂樹, "溶液による二酸化炭素の吸収", 第 29 回分子シミュレーション討論会, 2015年 11月 30日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市).
- (29) 松永茂樹, 日下部征信,田巻繁,"電解質水溶液の構造と輸送現象",日本物理学会 2015 年秋季大会,2015年9月17日,関西大学(大阪府吹田市).
- (30) 日下部征信, 松永茂樹, 田巻繁 ,"電解質水溶液の誘電率" ,日本物理学会 2015 年秋季大会 , 2015 年 9 月 17 日 , 関西大学 (大阪府吹田市).
- (31) Shigeki Matsunaga, "Effect of Sulfate Anion on the Structure and Transport Properties of Sodium Chloride Aqueous Solution : A Molecular Simulation Study", Joint EMLG/JMLG Annual Meeting, 2015 年 9 月 7 日, Univ. Rostock, Rostock, Germany.
- (32) Shigeki Matsunaga, "Molecular Dynamics Study on Carbon Dioxide Absorbed Potassium Glycinate Aqueous Solution", The 1st Zing Computational Chemical Biology conference 2015 2015 年 8 月 7 日 Pullman Cairns International, Cairns, Australia.

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称: 発明者: 権類: 種号: 番陽に: 国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 取得年: 国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

Researchmap に研究内容、発表論文等を記載 https://researchmap.jp/read0060953

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 丸山健二(新潟大学理学部 教授)

ローマ字氏名: Kenji Marsuyama

研究協力者氏名: 日下部征信(新潟工科大学 教授)

ローマ字氏名: Masanobu Kusakabe

研究協力者氏名: 古石貴裕(福井大学工学部 准教授)

ローマ字氏名: Takahiro Koishi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。