

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02836

研究課題名(和文) 新しい発電デバイス混合エントロピー電池の出力向上

研究課題名(英文) Improvement of a mixed entropy battery, a new power generation device

研究代表者

中村 暢文 (Nakamura, Nobuhumi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60313293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：下限臨界溶解温度(LCST)挙動を示すイオン液体(IL)を利用した混合エントロピー電池(MEB)の出力向上に取り組んだ。まずはLiイオンを構成要素とするILでLCST挙動を示すものを見出した。このLi-tetrabutylphosphonium phthalate(Li[P4444][PA]) / NaCl水溶液系(P4-NaCl system)でLi⁺やCl⁻の活量変化による発電に成功した。P4-NaCl systemでは、相転移時のLi⁺の濃度変化が小さかったため、添加する無機塩にKClを用いたP4-KCl systemを採用した。このMEBの獲得電力はさらに大きくなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究によりLCST挙動を示すための要因や無機塩添加によってLCSTがどのように変化するか的基础的な知見を得ることができた。また、Liイオンを含むイオン液体でLCSTを示すものを世界で初めて見出した。これらのことは学術的に価値がある。さらにこのILを用いて、従来のLCST-MEBをしのぐ出力が得られることを見出した。このことは、これまでに再生可能エネルギーの平準化に用いられてきたレドックスフロー電池を上回る新しいデバイスを作製できる可能性を示唆しており、社会的にも大変意義深いと考える。

研究成果の概要(英文)：We tried to improve the output of mixed entropy batteries (MEBs) using ionic liquids (ILs) exhibiting lower critical solution temperature (LCST) behavior. First, we found an IL composed of a Li ion that exhibits LCST behavior. In this Li-tetrabutylphosphonium phthalate(Li[P4444][PA])/NaCl aqueous solution system (P4-NaCl system), we succeeded in generating electricity by changing the activities of Li⁺ and Cl⁻. In the P4-NaCl system, the change in Li⁺ concentration during the phase transition was small, so we adopted the P4-KCl system using KCl as the inorganic salt to be added. The power gain of this MEB was even greater.

研究分野：エネルギー

キーワード：発電装置 イオン液体 下限臨界溶解温度 再生可能エネルギー 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

(1) イオン液体 (IL) 研究

イオン液体に関する研究は近年益々盛んになってきており、様々な応用分野へ展開されつつある。イオン液体研究の当初は、既存の有機溶媒を用いたプロセスからイオン液体を用いたプロセスへの変換に関する研究のように、“イオン液体でもできるという研究”が多かったが、近年では、イオン液体ならではの溶解性の高さを利用した木質バイオマス処理への利用など、“イオン液体でしかできない研究”へと研究の重心がシフトしてきている。今回提案する装置は、イオン液体ならではの下限臨界溶解温度 (LCST) 挙動を利用する、従来にない全く新しい原理に基づく発電装置であり、イオン液体の応用分野を拓くものである。また、イオン液体水系が示す LCST 挙動については、我々の研究室で始めて見出した現象 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1852-1855 (2007)) であるが、その理論的裏づけがまだ確定していなかった。

(2) 未利用の再生可能エネルギーに着目した研究

石油や石炭などの化石燃料に代わる再生可能エネルギーに注目が集まっていることはいうまでも無い。河口付近で潮の干満により塩濃度の増減が繰り返され、これが未利用のエネルギー源 (混合エントロピー) であることについては既に 1954 年に報告されている (*Nature*, 174, 660 (1954))。この塩濃度差を利用して電気エネルギーを獲得する方法としては、浸透圧発電や逆電気透析発電などが知られていたが、近年、Capacitive mixing というイオン性の活物質の吸脱着量の差を利用した方法が提案された。Capacitive mixing 法の中でも、電解質中のイオンが電極に吸着する際に酸化還元反応することを利用した混合エントロピー電池 (MEB) と呼ばれる方法が最も大きな電力を獲得できると報告されている (*Nano Lett.*, 11, 1810-1813 (2011))。この MEB を作動させるには、高濃度の塩溶液と低濃度の塩溶液を用意し、それらの溶液に交互に電極を浸漬させるためのエネルギーを必要とするが、このエネルギーをどこから得るかが鍵になる。これまでに、人為的なエネルギーを用いず、再生可能エネルギーで実現できるものとして報告されている唯一の方法は、先に述べた河口付近での潮の干満により生じる塩濃度差を利用するものである。この方法は新たな再生可能エネルギーの利用技術として興味深いものの、発電場所が限られる、大型装置にならざるを得ないなどの問題がある。本研究課題では、人為的なエネルギーを用いず塩濃度差を生み出す方法として、LCST 型相転移挙動を示すイオン液体を利用することを提案する。本研究課題で提案する混合エントロピー電池のエネルギー源は一日の気温の変化や廃熱であり、天候に左右され難い未利用の再生可能エネルギーである。また、LCST 型の相挙動を示す材料を利用した発電は研究開発当初は報告されていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、『実験的に LCST 挙動を示す要因を整理すること』と『イオン液体/水系を電解質とする混合エントロピー電池の出力を向上させること』である。出力向上のためには、(i) 最適な電解質を選択し、(ii) セルそのものの形状を最適化する必要がある。

(i) 最適な電解質：最適な電解質としては、まずは LCST を示すこと。次に昇温して二相に分離した際、イオン液体相に水が極力含まれないようなイオン液体が良い。二相分離した際、水相に無機塩は分配される。イオン液体相に水が含まれると、その分だけ無機塩も分配され、一相二相に相変化した際の無機塩の活量 (実効濃度) の差が小さくなってしまう。混合エントロピー電池では、塩の活量差が大きいほど出力が大きくなるため、イオン液体水の分離が良いほどよい電

解質であるといえる。本研究では、Li イオンを構成イオンとして含むイオン液体で、かつ、LCST 挙動を示すものを探索し、さらに混合する無機塩の検討を行って出力の向上を試みた。

(ii)セルの形状：用いる材料によってセルの構成や形状を最適化する必要がある。本研究では、単純に水と LCST 挙動を示すイオン液体を用いた系（こちらは電極を挿入する層を考慮するだけでセルの工夫は行っていない）と、イオン液体を高分子化して LCST を示すハイドロゲルとして用いる 2 つの取り組みに応じたセルの検討を行った。

3. 研究の方法

(i) 最適な電解質

イオン液体として $\text{Li}[\text{P}_{\text{nnnn}}][\text{PA}]$ ($n = 4, 5$) (Fig. 1) を合成し、水を添加することにより種々の濃度の 1L 水溶液 600 mg を調製した。その後、NaCl を 0.1 mmol ずつ添加した際の相挙動を目視で確認した。続いて LCST 型相転移挙動を示す 1L/NaCl 水溶液混合系の下層に LiFePO_4 電極を、上層に AgCl 電極を挿入し、セルを作製した。CAPMix サイクルを回して、MEB の電力密度の測定を行った。

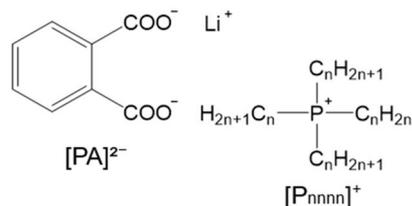


Fig. 1 Structure of $\text{Li}[\text{P}_{\text{nnnn}}][\text{PA}]$ ($n=4, 5$).

次に KCl 添加系では、イオン液体として、 $\text{Li}[\text{P}_{4444}][\text{PA}]$ を使い、これに水を添加することで種々の濃度の 1L 水溶液 600 mg を調製した。各水溶液に KCl を 0.1 mmol ずつ添加した際の相挙動を目視により確認し、さらに相転移温度も調べた。この $\text{Li}[\text{P}_{4444}][\text{PA}]/\text{KCl}$ 水溶液系に LiFePO_4 電極と AgCl 電極を挿入することでセルを作製し、電力密度の評価を行った。

(ii) セルの形状

1L モノマーである $[\text{N}_{444\text{VB}}][\text{C}_6\text{S}]$ を作製した (Fig. 2)。これを水に溶解させ、架橋剤、重合開始剤を添加し、重合して poly(1L)ゲルを作製した。その後、各温度で 48 h 以上ゲルを水に浸漬させ、含水量を測定した。含水量は、ゲルが吸収した水の重量を乾燥時のゲルの重量で割って算出した。また、水、架橋剤、重合開始剤の割合を変えてゲルを作製し、含水量を測定することで、最も多量の水を吸脱着するゲルを作製した。そして、このゲルと NaCl 水溶液とを RO 膜で仕切り NaCl 水溶液側に $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ 電極と AgCl 電極を挿入し、セルを作製して電力密度を評価した。

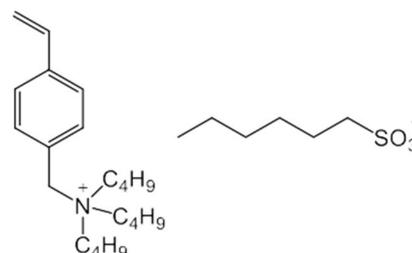


Fig. 2 Structure of $[\text{N}_{444\text{VB}}][\text{C}_6\text{S}]$.

4. 研究成果

(i) 最適な電解質

まずは、原理的に最も高出力が期待されるイオン液体そのものに Li イオンを含むイオン液体の作製に挑戦した。一般的に、イオン液体のほとんどが一価のカチオンとアニオンから形成されており、二価以上のイオンからイオン液体を合成した例はほとんど知られていない。価数の増加に伴って強くなる静電的相互作用のため、多価イオンから構成される塩種は室温において液体になりにくいと推定されるからである。しかし、多価アニオンを用いることで、イオン液体形成に有効な有機カチオンと共に目的キャリアイオンを構成イオン種として導入できることが考えられる。我々はアニオンを二価のものを使用し、1つ目のカチオンを Li^+ とし、さらに 2つ目のカチオンの疎水性を調整することで、LCST 型相転移挙動を示す Li^+ を含有するイオン液体を作製することができる可能性があると考え、二価化アニオン、一価有機カチオンの組み合わせを様々

検討した。最終的に、二価アニオンとしてフタル酸イオン{PA}、有機カチオンとしてテトラアルキルフォスフォニウム[P_{nnnn}]を用いて LCST 型相転移挙動を示す Li⁺イオンを含むイオン液体を作製することに成功した。これは、含まれる無機イオンの濃度が相転移の前後で大きく変化する系になるため、MEB の高出力化が期待できる電解質系となる。

Li[P₅₅₅₅][PA]/水混合系に NaCl を加えた場合には、LCST 型相転移挙動を示す系は得られなかった。そこで、カチオンのアルキル鎖長が短く、水により溶解しやすい IL である Li[P₄₄₄₄][PA] を使用し、同様の手順で相挙動の評価を行った。その結果、含水率 60 wt% の Li[P₄₄₄₄][PA] 水溶液 600 mg に NaCl を 1.7 mmol 添加した系 (P4-NaCl system) が LCST 型相転移挙動を示し、相転移温度は 21 °C であった。この時、955 μJ cm⁻² のエネルギー密度を獲得でき、電力密度は 415 nW cm⁻² と算出された (Fig. 3)。

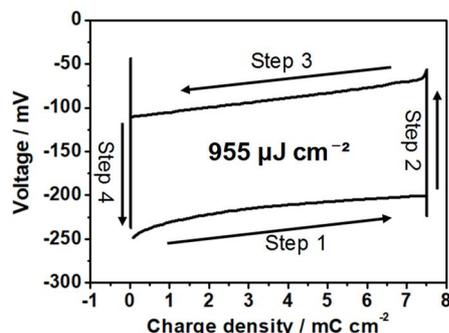


Fig. 3 Energy extraction cycle for the cell in a ΔE vs q plot for P4-NaCl system.

基本的な溶液の特性評価に立ち返り、全構成イオンの定量と活量についての情報を得て、獲得電力向上につなげることを計画した。まず P4-NaCl system では、Li⁺、Cl⁻ともに電位差の変化の割に、相変化時の Li⁺の濃度変化はほとんど生じておらず、IL 中の構成イオンが Li⁺や Cl⁻の活量に影響を与えているのではないかと考えた。開回路電位測定の結果、Li[P₄₄₄₄][PA]、LiNa[PA]、KLi[PA]の順に、濃度上昇に伴う Li⁺の活量の上昇が緩やかになった。そこで、NaCl の代わりに KCl を添加する P4-KCl system を採用した。含水率 60 wt% の Li[P₄₄₄₄][PA] 水溶液に KCl を添加した系が 34

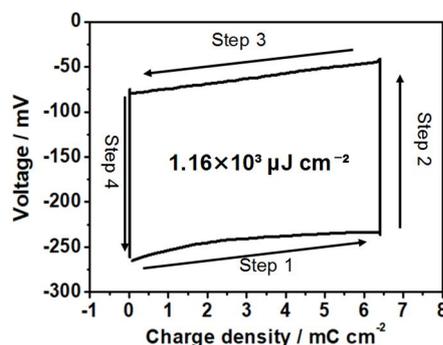


Fig. 4 Energy extraction cycle for the cell in a ΔE vs q plot for P4-KCl system.

で LCST 型相転移挙動を示した。この系の MEB の出力測定の結果、獲得電力は 512 nW cm⁻² となり (Fig. 4)、想定通り従来の P4-NaCl system の 415 nW cm⁻² と比べて大きくなった。

(ii) セルの形状

ハイドロゲルを用いる系

poly(IL)ゲルの組成とその評価

poly(IL)ゲルを作製する際に用いる水、架橋剤、重合開始剤の量を変え、ゲルの含水量への影響を調べた。その結果、モノマーに対して、水は 15 wt%、架橋剤は 0.3 mol%、重合開始剤は 5 mol% でゲルを作製することで、4 °C から 60 °C において自重の 44 倍の水を吸脱着することが確認できた (Fig. 5)。

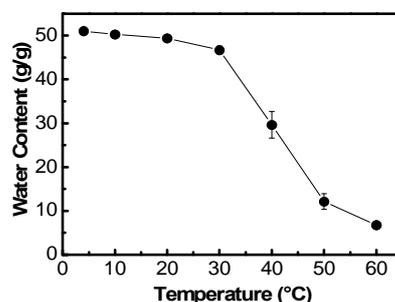


Fig. 5 Change in water content of poly(IL) gel.

電力密度の評価

電力密度の評価は以下の 3 つの Step で行った (Fig. 6)。Step1: ゲルが収縮した状態で、電極からイオンが放出される向きに定電流を印加した。Step2: 開回路により電流が流れない状態にし、降温してゲルを膨潤させた。この時、NaCl 水溶液からゲルへ水のみが移動するため、水量の減少に伴い NaCl 濃度は上昇する。Step3: Step1 とは逆に電極へイオンが入る向きに定電流を印加した。その結果、エネルギー密度は 1.4 μJ cm⁻²、電力密度は 0.7 nW cm⁻² となった。

以上、(i)最適な電解質の探索と(ii)セルの構成及び形状を含めた検討により、LCST型相転移挙動を利用したMEBの出力について、徐々に高めることに成功した。ただし、今回得られた値が最高値ということではなく、LCSTを示す原理の理解や更なる探索によりさらに出力を高くすることが可能と考えられ、更なる研究が期待される。

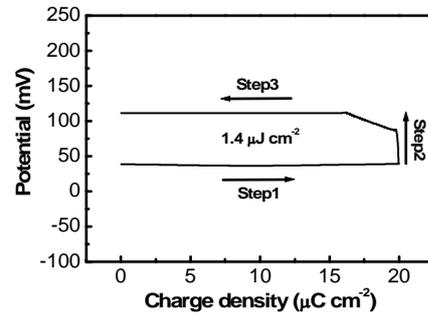


Fig. 6 Energy extraction cycle for the cell in a ΔE vs q plot for poly(IL)-system.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takeda Kouta, Nakamura Nobuhumi	4. 巻 -
2. 論文標題 Biosensors: Enzyme Sensors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Encyclopedia of Sensors and Biosensors	6. 最初と最後の頁 281 ~ 297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-822548-6.00042-X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujita Kyoko, Kobayashi Kazune, Ito Anna, Yanagisawa Shun, Ichida Kimiyoshi, Takeda Kouta, Nakamura Nobuhumi, Ohno Hiroyuki	4. 巻 377
2. 論文標題 Improved renaturation process of aggregated recombinant proteins through the design of hydrated ionic liquids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 121440 ~ 121440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2023.121440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakagawa Tomoe, Abe Hayato, Gessei Tomoko, Takeda Kouta, Igarashi Kiyohiko, Nakamura Nobuhumi	4. 巻 7
2. 論文標題 Biorefinery of galacturonic acid using a biofuel cell as a reactor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2629 ~ 2635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RE00202G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 SATO Naoko, TAKEDA Kouta, NAKAMURA Nobuhumi	4. 巻 89
2. 論文標題 Development of a Copper-electrodeposited Gold Electrode for an Amperometric Creatinine Sensor to Detect Creatinine in Urine without Pretreatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 313 ~ 316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.21-00016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Kouta, Kusuoka Ryo, Inukai Misaki, Igarashi Kiyohiko, Ohno Hiroyuki, Nakamura Nobuhumi	4. 巻 174
2. 論文標題 An amperometric biosensor of L-fucose in urine for the first screening test of cancer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biosensors and Bioelectronics	6. 最初と最後の頁 112831 ~ 112831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bios.2020.112831	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Kouta, Nakamura Nobuhumi	4. 巻 29
2. 論文標題 Direct electron transfer process of pyrroloquinoline quinone dependent and flavin adenine dinucleotide dependent dehydrogenases: Fundamentals and applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 100747 ~ 100747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2021.100747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Kouta, Kusuoka Ryo, Birrell James A., Yoshida Makoto, Igarashi Kiyohiko, Nakamura Nobuhumi	4. 巻 359
2. 論文標題 Bioelectrocatalysis based on direct electron transfer of fungal pyrroloquinoline quinone-dependent dehydrogenase lacking the cytochrome domain	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 136982 ~ 136982
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2020.136982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Deguchi Yuki, Nakamura Nobuhumi, Ohno Hiroyuki	4. 巻 251
2. 論文標題 Thermoresponsive ionic liquid/water mixtures for separation and purification technologies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 117286 ~ 117286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2020.117286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Kouta, Igarashi Kiyohiko, Yoshida Makoto, Nakamura Nobuhumi	4. 巻 131
2. 論文標題 Discovery of a novel quinohemoprotein from a eukaryote and its application in electrochemical devices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bioelectrochemistry	6. 最初と最後の頁 107372 ~ 107372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bioelechem.2019.107372	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Kouta Takeda, Kiyohiko Igarashi, Nobuhumi Nakamura
2. 発表標題 481.Redox Potentials and pKa Values of Pyrroloquinoline Quinone Cofactor in Fungal Quinohemoprotein by Protein Film Voltammetry
3. 学会等名 10th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小杉洋平、田中正樹、一川尚広、大野弘幸、中村暢文
2. 発表標題 480.LCST型相転移挙動を示す水 - イオン液体混合系を用いた混合エントロピー電池の開発
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 拓海、小杉 洋平、吉田 卓寛、田中 正樹、一川 尚広、中村 暢文
2. 発表標題 イオン液体由来高分子電解質ハイドロゲルの相転移温度と吸脱着量の制御
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小杉洋平、田中正樹、大野弘幸、中村暢文
2. 発表標題 LCST型相転移挙動を示す水 - イオン液体混合系へ添加した無機塩の分配挙動の解明
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小杉洋平, 吉田卓寛, 大野弘幸, 中村暢文
2. 発表標題 LCST型相転移挙動を示すイオン液体/無機塩水溶液を利用した混合エントロピー電池の検討
3. 学会等名 2021電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小杉 洋平, 吉田 卓寛, 大野 弘幸, 中村 暢文
2. 発表標題 LCST 型相転移挙動を示すイオン液体/無機塩水溶液系を利用した混合エントロピー電池における添加する無機塩の検討
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田卓寛, 一川尚広, 大野弘幸, 中村暢文
2. 発表標題 温度応答性イオン液体由来高分子電解質ゲルを利用した混合エントロピー電池の作製
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nobuhumi Nakamura
2. 発表標題 Direct electron transfer of fungal pyrroloquinoline quinone-dependent dehydrogenase with and without the cytochrome domain
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Yoshida, Taro Shibuya, Risa Sato, Hiroyuki Ohno, Nobuhumi Nakamura
2. 発表標題 New mixing entropy battery, using thermoresponsive ionic liquid derived polyelectrolyte gels
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渋谷太郎, 佐藤梨沙, 大野弘幸, 中村暢文
2. 発表標題 相変化を利用した浸透圧抑制による塩濃度差を駆動力とした混合エントロピー電池の検討
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原口真綺, 佐藤菜穂子, 中村暢文
2. 発表標題 クレアチニンを検出するためのバイオ電極の作製
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 富永昌人編 中村暢文著	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 近未来のデジタルヘルスを支える酵素バイオ技術 第 編第2章「金ナノ粒子修飾電極」,第 編第5章「アンペロメトリック酵素センサによる尿中ガンマー検出」	

1. 著者名 三林浩二編 武田康太・中村暢文著	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 7
3. 書名 「酵素トランスデューサーと酵素技術展開」第20章「バイオマス化合物を燃料とする酵素バイオ燃料電池」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

中村・一川研究室ホームページ http://web.tuat.ac.jp/~nakamura/index.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------