

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18024

研究課題名(和文) Enhanced energy harvesting by reverse electrodialysis in aligned mesoporous silica SBA-15 thin films

研究課題名(英文) Enhanced energy harvesting by reverse electrodialysis in aligned mesoporous silica SBA-15 thin films

研究代表者

黄 ジュンホ (Hwang, Junho)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任研究員

研究者番号：60772978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ流体システムの合成、測定、および分析技術の最近の進歩により、10ナノメートルよりも小さい流路を有する狭いチャネルにおけるイオン移動を体系的に研究することが可能にしている。この研究では、小型電気デバイスへの応用のための、塩分濃度勾配によって、直径2-3ナノメートルの流路を有するメソポーラスシリカ内部を流れるイオンの選択的な移動によって発生されるエネルギー-交換システムについて実験計測と理論解析を行った。さらに、メソポーラスシリカ材料を用いたナノ流体エネルギー-変換システムの熱的依存性を体系的に研究した。

研究成果の概要(英文)：Recent advances in synthesis, measurement, and analysis techniques of nanofluidic systems have allowed ion transport to be systematically explored in narrow, confined channels with dimensions of less than 10 nm. The aim of this research is to demonstrate and investigate a mesoporous silica with sub-5 nm in diameter based nanofluidic energy harvesting system powered by salt concentration gradient driven ion-selective transport for the application in miniaturized-electrical devices.

The performance of the energy harvesting system was characterized by both experimental and numerical approaches in terms of maximum open circuit voltages (transmembrane electrical potential difference), maximum zero-volt currents (net ionic current), maximum power output densities, and energy conversion efficiency. In addition, the thermal dependence for nanofluidic energy conversion using the mesoporous silica materials was systematically studied.

研究分野：機械工学, 熱工学

キーワード：マイクル・ナノスケール物質移動 熱流体 化学工学 化学物理

## 1. 研究開始当初の背景

機能性ナノ材料を用いたエネルギーハーベスタは、小型化された電気デバイスのための信頼できる代替エネルギー源を提供することができる。イオン交換膜を使用して塩分勾配を電気エネルギーに変換する逆電気透析とも呼ばれる塩分勾配下での優先的なイオン選択的輸送によるナノ流体デバイスエネルギーハーベスタは、近年注目され、エネルギーハーベスタ特性を高めるために広範く研究されている。電力密度やエネルギー変換効率[1,2]などの、より高い電力密度を得るためには、ナノ流体デバイスの開回路電圧(Open circuit voltage, Voc)と短絡電流(Short circuit current, Isc)の両方を増加する必要がある。パワー密度を向上させる方法として細孔サイズの縮小[3]、pH変動による表面電荷密度変化[4]、細孔長さの縮小によるイオン電流抵抗減少など[5]の研究が行われている。しかし、イオン選択性ナノ流体デバイスに対するエネルギー変換の熱的効果はまだ研究されていない。高められた温度は、表面電荷密度だけでなく、水溶液の粘度の減少によるイオン移動度を高め、低濃度の表面電荷制御領域および高濃度のバルク領域のイオンコンダクタンスを増加させるはずである。

## 2. 研究の目的

ナノ流体システムの合成、測定、および分析技術の最近の進歩により、10ナノメートルよりも小さい流路を有する狭いチャネルにおけるイオン移動を体系的に研究することが可能にしている。この研究では、小型電気デバイスへの応用のための、塩分濃度勾配によって、直径2-3ナノメートルの流路を有するメソポーラスシリカ内部を流れるイオンの選択的な移動によって発生されるエネルギー-交換システムについて実験計測と理論解析を行った。さらに、メソポーラスシリカ材料を用いたナノ流体エネルギー-変換システムの熱的依存性を体系的に研究する。この目的を達成するために、メソポーラスシリカベースのナノ流体装置を準備し、温度を制御して様々な濃度比のイオン電流を測定する。

## 3. 研究の方法

自己集積化した界面活性剤をテンプレートとして合成されるメソポーラスシリカは、直径2-50 nm の細

孔構造を持つ多孔質シリカである。そのメソ細孔は均一かつ規則的に配列しており、比表面積が高く細孔容積も大きいため、吸着剤、触媒、フィルターなどに応用されている。メソポーラスシリカの中で代表的な2D-hexagonal構造であるSBA-15は幅広い分野での応用が期待されている。今後、メソポーラスシリカを利用した工業材料の高機能化、高性能化、あるいはその応用範囲を広げていく上で、細孔内の物質移動の基本的な現象の理解は必須である。そこで、本研究では代表的な細孔構造をもつSBA-15細孔内部におけるイオン移動現象の解明とエネルギーハーベスタデバイスへの応用を目的とし、メソポーラスシリカを合成し、細孔内部に電解質水溶液を満たし、外部電場によって駆動するイオン電流の計測を行う。主に以下の3項目の研究を行う。

- (1) メソポーラスシリカ薄膜の合成、および移動現象を測るために、マイクロチップの制作(材料合成・ナノ流体デバイス制作)
- (2) ナノ細孔内部のイオン移動現象の実験計測およびエネルギーハーベスタ特性評価
- (3) 温度変化によるエネルギーハーベスタの熱依存特性評価

## 4. 研究成果

- (1) メソポーラスシリカ薄膜の合成、および移動現象を測るために、マイクロチップの制作(材料合成・ナノ流体デバイス制作)

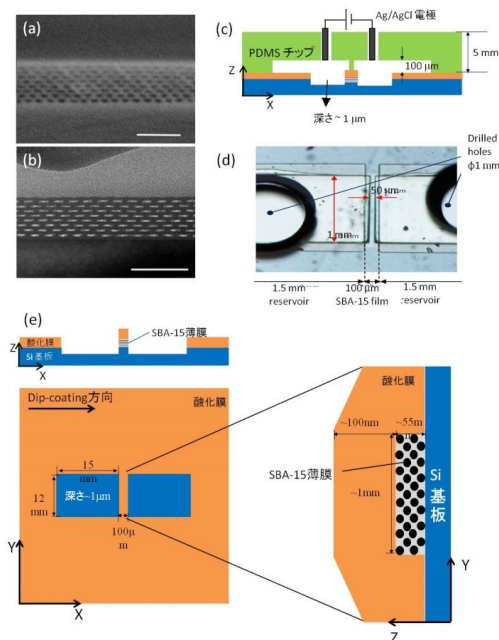


図1の(a)と(b)はSBA-15メソポーラスシリカ薄膜について、引き上げ方向と垂直な断面のSEMとTEMの画像をそれぞれ示している。画像より薄膜が2D-hexagonal 構造の細孔を持っていることがわかる。図1の(c)と(d)はイオン電流を計測する装置の断面図と上面である。また、図1の(e)はPDMSのカバーを取り付ける前の計測装置の説明図である。

メソポーラスシリカ薄膜の合成方法は以下のとおりである。初めにSi基板を、n-ヘキサン、アセトン、純水で10分ずつ超音波洗浄し、piranha 溶液 ( $H_2SO_4 : H_2O_2 = 2 : 1$ ) に浸した後、超純水で洗浄してから2-プロパノールに1時間浸した。次に、エタノール(15.0 g)、純水(0.78 g)、0.1 M 塩酸(0.15 g)の混合溶液、およびPluronic P123 (0.3 g) とエタノール(14.25 g)の混合溶液をそれぞれ別々の容器に入れて室温で1時間攪拌する。その後、2つの溶液を混合して、室温でさらに1時間攪拌した。Si基板をこの溶液に浸した後、3.0 mm/s の引き上げ速度でディップコーティングを行い、基板表面に薄く溶液をコーティングする。ディップコーティングにより得られた薄膜を、24時間室温でエイジングし、70 °Cで1時間乾燥させた後、500 °Cで5時間焼成することによりテンプレートを除去してメソポーラスシリカ薄膜を得る。

(2) ナノ細孔内部のイオン移動現象の実験計測およびエネルギーハーベスタ特性評価

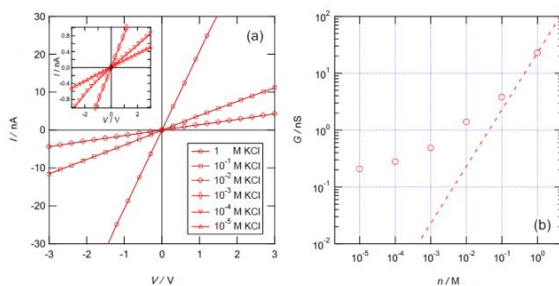


図2の(a)は、6つの異なるKCl水溶液濃度 ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , および1M) に対して測定された電流-電圧(I-V)特性曲線である。測定されたI-V曲線は、すべての濃度で対称で線形であり、濃度が増加するにつれて増加している。I-V曲線よりイオンコンダクタンス濃度(G-n)曲線も図2の(b)にプロットされ、典型的なナノ流体デバイスのコンダクタンス特性を示している。

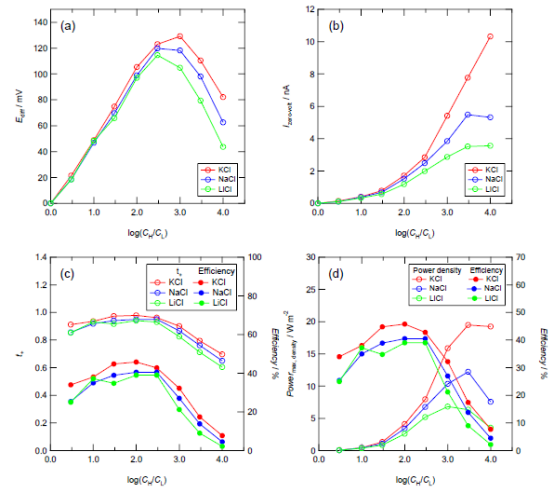
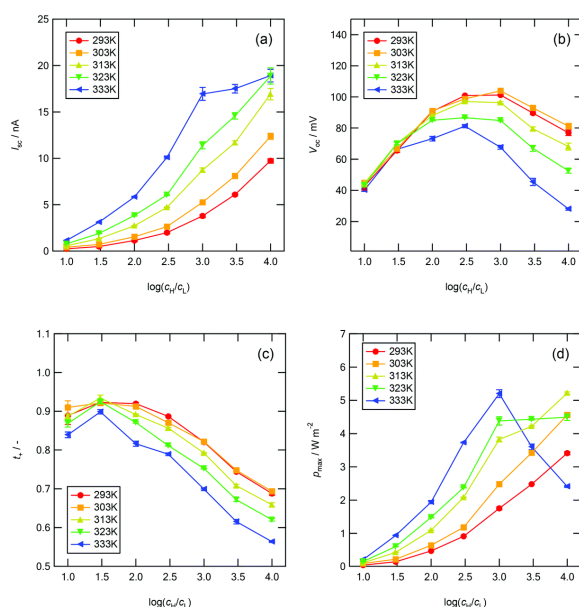


図3は、3種類の異なる一価電解質 (KCl, NaCl, LiCl) それぞれの陽イオンに対して異なる拡散係数 ( $D^+$ ) を有する。) のイオン濃度比 ( $\log(C_H/C_L)$ ,  $C_H$ :高濃度,  $C_L$ :低濃度) に対する (a)Open circuit voltage ( $E_{diff}$ ), (b)Short circuit current ( $I_{zero-volt}$ ), (c)Transference number ( $t_+$ ), Energy conversion efficiency, (d)Maximum power density ( $Power_{max, density}$ ) の関係を示している。測定Maximum Power densityはKClについては  $19.5 Wm^{-2}$ , NaClについては  $12.2 Wm^{-2}$ , LiClについては  $6.83 Wm^{-2}$  であった。最高のエネルギー変換効率はそれぞれに対してKClは45.8%, NaClは40.5%, LiClは37.1%であった。電力出力密度とエネルギー変換効率は、電解液のイオン組成に対して多くの影響を受け、陽イオンの移動度 ( $D^+$ ) が増加するほど、デバイスエネルギーハーベスタ特性が増加することを示している。カチオン選択性ナノ細孔の場合、カチオンの移動度がアニオンの移動度よりも高い場合、高濃度で高い電力密度を得ることができる。

(3) 温度変化によるエネルギーハーベスタの熱依存特性評価

メソポーラスシリカ薄膜を用いた塩分濃度勾配駆動によるエネルギー変換の熱依存性を評価する。デバイスの温度が上昇するにつれて細孔壁のゼータ電位 (Zeta Potential) の増加によりメソ細孔の表面電荷密度 (Surface charge density) が増加し、その結果、電気二重層 (Electric Double Layer, EDL) 中の対イオン (Counter-ion) が増加する。また、イオン移動度も温度の上昇とともに液体粘度の低下のために増加することになる。結果として、温度上昇は低イオン濃度の表面電荷制御領域および高イオン濃度

のバルク領域の両方におけるメソ細孔のイオンコンダクタンスを改善(増加)する。しかし、温度がさらに上昇すると、細孔内部で気泡の核形成が発生される。特に高濃度の塩溶液では、塩析効果(Salting out effect)のために疎水性パッチ(Hydrophobic patch)が細孔表面に現れ、表面電荷を表面電荷を覆う電位を弱くする。メソ細孔の極性が弱くなると、より多くの共イオン(Co-ion)が細孔内部に入ることが可能になり、膜の電位差が減少し、エネルギー変換効率が著しく低下する。図4はメソポーラスシリカベースのナノ流体デバイスのエネルギーハーベスタ特性の熱依存性に対して示している。



293-333Kの温度範囲でKCl水溶液のイオン濃度比に対する (a)Short circuit current ( $I_{sc}$ ), (b)Open Circuit Voltage ( $V_{oc}$ ), (c)Transference number( $t_+$ ), (d)Maximum power density ( $P_{max}$ )の関係を示している。Short circuit current, Open circuit voltage, Transference numberは温度増加とともに増加する。しかし、メソポーラスシリカベースのナノ流体デバイスの最大Power densityは、温度が323Kより低い場合にはイオン濃度比の増加とともに単調に増加するが、温度が323Kよりも高い場合には最大Power densityは高濃度比( $\log(C_H/C_L)=3$ 以上)では細孔内部で気泡の核形成のために急激に減少する。

#### < 引用文献 >

[1] D.-K. Kim, C. Duan, Y.-F. Chen, A. Majumdar, Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-

selective nanochannels, *Microfluid. Nanofluid.*, Vol. 9, 2010, 1215-1224.

- [2] W. Guo, L. Cao, J. Xia, F. Q. Nie, M. Wen, J. Xue, Y. Song, D. Zhu, Y. Wang, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 20, 2010, 1339-1344.
- [3] J. Hwang, S. Kataoka, A. Endo, H. Daiguji, Enhanced energy harvesting by concentration gradient-driven ion transport in SBA-15 mesoporous silica thin films, *Lab Chip*, Vol. 16, 2016, 3824-3832.
- [4] A. Siria, P. Poncharal, A.-L. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, L. Bocquet, Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube, *Nature*, Vol. 494, 2013, 455-458.
- [5] J. Feng, M. Graf, K. Liu, D. Ovchinnikov, D. Dumcenco, M. Heiranian, V. Nandigana, N. R. Aluru, A. Kis, A. Radenovic, Single-layer  $MoS_2$ , *Nature*, Vol. 536, 2016, 197-200.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計2件)

Junho Hwang, Tatsuki Sekimoto, Wei-Lun Hsu, Sho Kataoka, Endo Akira, Hirofumi Daiguji, Thermal dependence of nanofluidic energy conversion by reverse electrodialysis, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 9, 2017, 12068-12076.

Junho Hwang, Sho Kataoka, Endo Akira, Hirofumi Daiguji, Enhanced energy harvesting by concentration gradient-driven ion transport in SBA-15 mesoporous silica thin films, *Lab on a Chip*, 査読有, Vol. 16, 2016, 3824-3832.

(学会発表) (計3件)

Junho Hwang, Tatsuki Sekimoto, Hirofumi Daiguji, Thermal control of energy harvesting by salinity gradient in ion-selective nanopores, *Asian Conference on Thermal Scie*

nce, Jeju Island, Korea, March 26-30, 2017.

Junho Hwang, Tatsuki Sekimoto, Hirofumi Daiguji, Thermal dependence of power generation by reverse electrodialysis with nanopores, 54th The Heat Transfer of Japan, Omiya, Japan, May 24-26, 2017.

Junho Hwang, Endo Akira, Hirofumi Daiguji, Energy harvesting by reverse electrodialysis (RED) with mesoporous silica SBA-15 thin film, 53th The Heat Transfer of Japan, Osaka, Japan, May 24-26, 2016.

(その他) (計3件)

ホームページ等

[http:// http://www.thml.t.u-tokyo.ac.jp/en/index.html](http://www.thml.t.u-tokyo.ac.jp/en/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黄 ジュンホ (HWANG, Junho)  
東京大学・大学院工学研究科・特任研究員  
研究者番号: 6 0 7 7 2 9 7 8

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者

大宮司 啓文 (DAIGUJI, Hirofumi)  
東京大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 1 0 3 0 2 7 5 4

遠藤 明 (ENDO, Akira)  
産業技術総合研究所・環境化学技術研究部・グループ長