



Title	溶媒和差電池の動作原理の構築と実証に関する研究
Author(s)	松井, 陽平
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96058
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

溶媒和差電池の動作原理の構築と
実証に関する研究

松井 陽平

2024 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

目次

1. 緒言	4
1.1 エネルギー部門における CO ₂ 排出量の削減	4
1.2 再生可能エネルギーと廃熱のポテンシャル	4
1.3 電池技術による未利用エネルギー利用	5
1.3.1 熱化学電池	5
1.3.2 Thermally regenerative electrochemical cycle	7
1.3.3 Thermally regenerative battery	10
1.3.4 逆電気透析発電	14
1.4 未利用エネルギーを活用する電池技術の現状認識	17
1.5 本研究の位置づけ	19
1.6 本論文の構成	20
参考文献	21
2. 溶媒和差電池の動作原理と特長	24
2.1 はじめに	24
2.2 放電プロセス	24
2.3 充電プロセス	26
2.4 充電プロセスと放電プロセスのエネルギー的な解釈	28
2.5 特長	30
2.5.1 活物質と溶媒の組み合わせ	30
2.5.2 充電エネルギー	30
2.6 2章の結論	32
参考文献	33
3. 溶媒和差電池の動作原理の実験的実証	34
3.1 はじめに	34
3.1.1 起電力発現の実証	34
3.1.2 充放電プロセスの実証	34
3.2 起電力の測定	34
3.2.1 実験方法	34
3.2.2 実験結果と考察	39
3.3 充放電の実証	41
3.3.1 実験方法	41
3.3.2 実験結果と考察	47
3.4 高起電力な電池系の設計	48
3.4.1 溶媒和差電池における高起電力化の考え方	48

3.4.2	高起電力化に向けた方針	48
3.4.3	実験方法	50
3.4.4	実験結果と考察	51
3.5	従来の電池との比較	52
3.6	3章の結論	54
	参考文献	55
4.	溶媒和差電池の高性能化に向けた基礎的検討	57
4.1	はじめに	57
4.1.1	活物質濃度	57
4.1.2	過電圧	58
4.2	活物質の高濃度化に関する実験的検討	59
4.2.1	実験方法	59
4.2.2	実験結果と考察	60
4.3	過電圧の支配因子に関する実験的検討	63
4.3.1	出力密度測定に係る実験方法	63
4.3.2	出力密度に係る実験結果と考察	64
4.3.3	交流インピーダンス測定に係る実験方法	65
4.3.4	交流インピーダンス測定に係る実験結果と考察	67
4.4	4章の結論	72
	参考文献	73
5.	電解液の温度応答相分離によって充電可能な溶媒和差電池の考案と実験的実証	74
5.1	はじめに	74
5.1.1	液体の温度応答相分離	74
5.1.2	Thermally regenerative batteryに係る先行研究と本研究の比較	77
5.2	電解液の温度応答相分離によって充電可能な溶媒和差電池の動作原理	78
5.2.1	放電プロセス	78
5.2.2	充電プロセス	79
5.2.3	充放電サイクル	81
5.3	電解液の電位測定	85
5.3.1	実験方法	85
5.3.2	実験結果と考察	85
5.4	温度応答相分離挙動の評価	86
5.4.1	実験方法	86
5.4.2	実験結果と考察	88
5.5	充放電の実証	94
5.5.1	実験方法	94

5.5.2 実験結果と考察	96
5.6 性能評価.....	99
5.6.1 出力密度評価に関する実験方法	99
5.6.2 出力密度評価に関する実験結果と考察	100
5.6.3 熱効率評価に関する実験方法.....	101
5.6.4 熱効率評価に関する実験結果と考察.....	103
5.7 5章の結論.....	104
参考文献.....	105
6. 結言	108
本研究に係る業績一覧.....	110
謝辞.....	111

1. 緒言

1.1 エネルギー部門における CO₂ 排出量の削減

気温上昇を始めとした気候変動は、世界中で人類を含む生物に影響を及ぼし得る重大な課題である。気温上昇を抑制するために、温室効果ガス排出量の大幅削減があらゆる排出源に対して求められている¹。エネルギー部門においては、電源の脱炭素化による CO₂ の排出量削減が求められている。そこで、再生可能エネルギー（再エネ）電源、再エネから製造した水素やアンモニアを燃料とするゼロエミッション火力発電、廃熱発電などの普及拡大が期待されている。

1.2 再生可能エネルギーと廃熱のポテンシャル

再エネ電源に関しては、太陽光発電と風力発電の普及拡大が特に期待されている²。太陽光発電と風力発電は、地域差はあるものの非常に大きな導入ポテンシャルを有するエネルギー源である。太陽エネルギーについては、年間約 4×10^6 EJ のエネルギーが地球に供給されており、そのうち約 5×10^4 EJ は比較的容易に利用可能なものであると推定されている³。風力エネルギーについては、地球上で 1×10^7 MW のエネルギーを連続的に利用可能であると推算されている⁴。一方で、地熱、バイオマス、小規模水力、海洋エネルギーなどのその他の再エネについては、電源の普及拡大の見通しは太陽光や風力と比較して小さいが²、大きなポテンシャルを有している⁵⁻⁹。

廃熱に関しては、世界の 1 次エネルギー消費量に対して 72% という膨大な熱量が排出されており、そのうち 63% が 100℃未満で排出されている¹⁰。したがって、廃熱の有効利用も CO₂ 排出量削減に寄与し得る。例えば、発電端出力 1000 MW、発電端効率 40% で運転される石炭火力発電所では、1500 MW が熱として排出される。仮にこの排熱の 1% を電気に変換できれば、15 MW の電気を追加で得られることになる。石炭発熱量あたりの CO₂ 排出量を 90 gCO₂/MJ と仮定すると、発電端効率 40% の石炭火力発電所での発電をこの排熱から得られる電気で代替できれば、年間 1.1×10^5 t の CO₂ を削減できることになる。ただし、この試算結果は 1 年間定格出力で連続運転した場合であり、発電所の稼働率は考慮していない。

以上を踏まえると、特に成長が期待される太陽光発電、風力発電の技術開発に加えて、十分活用できていないあらゆる形態のエネルギー源（未利用エネルギー）に対して有効利用技術を検討していくことも重要である。

1.3 電池技術による未利用エネルギー利用

電池は、燃料電池、蓄電池を始め、次世代のエネルギー社会において非常に大きな役割を担うことが期待されている¹¹⁻¹⁶。未利用エネルギーの有効利用を目指した電池技術としては、特に熱－電気化学変換（Thermo-electrochemical conversion）に注目が集まっている。熱－電気化学変換とは、電気化学反応を介して熱を電気に変換する技術の総称である。熱化学電池（Thermo-electrochemical cell）、Thermally regenerative electrochemical cycle (TREC)、Thermally regenerative battery (TRB)、逆電気透析発電（Reverse electrodialysis）など、複数のシステムが報告されている。

1.3.1 熱化学電池

熱化学電池の概念図を図 1-1 に示す。熱化学電池は、活物質の酸化還元電位の温度依存性を利用し、電極間の温度差によって発電する電池である¹⁷⁻²⁶。熱化学電池の起電力は、単位温度あたりの活物質の酸化還元電位変化量（ゼーベック係数[mV K⁻¹]）と温度差[K]の積となり、同じ温度差でもゼーベック係数が大きいほど起電力が大きくなる。熱化学電池のゼーベック係数 S_e は一般に式(1-1)によって表される。

$$S_e = \frac{\Delta S}{nF} \quad (1-1)$$

ΔS は、活物質の反応エントロピーである（図 1-2）。 n は移動電子数、 F はファラデー定数である。したがって、活物質として反応エントロピーが大きい酸化還元対を選択することで高いゼーベック係数を得ることができる。先行研究において最も広く用いられている活物質はフェロ/フェリシアニド（ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ ）であり、水溶液中で約-1.4 mV K⁻¹ 程度のゼーベック係数を有する。このゼーベック係数を基準に、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ を活物質として溶媒や電解質を改良した電池系^{22,23,25,27}、他の活物質を利用した電池系^{20,21,24,26} など、ゼーベック係数の向上に向けた研究がなされている。その他に、高温側/低温側における活物質の濃度勾配を利用した熱化学電池についても報告されている。図 1-3 に示すように、高温側と低温側で酸化体と還元体の濃度比に大きな差を付けることができれば、濃淡電池の効果によってゼーベック係数を増強することができる。例えば、グアニジン塩酸塩を高濃度に含む水溶液で $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の溶解度の温度依存性が極めて大きくなることを利用し、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ 系のゼーベック係数を-3.73 mV K⁻¹ まで向上させることができる¹⁸。I/I₃-系の熱化学電池にホスト－ゲスト相互作用を応用することで I₃⁻ の活量に温度依存性を付与し、ゼーベック係数を向上させることができる^{26,28}。アセトン/イソプロパノールを活物質とした熱化学電池

では、高温側をアセトンの沸点以上に加熱することでアセトンの濃度勾配が形成され、高いゼーベック係数 (-9.9 mV K^{-1}) を得ることができる²⁴。

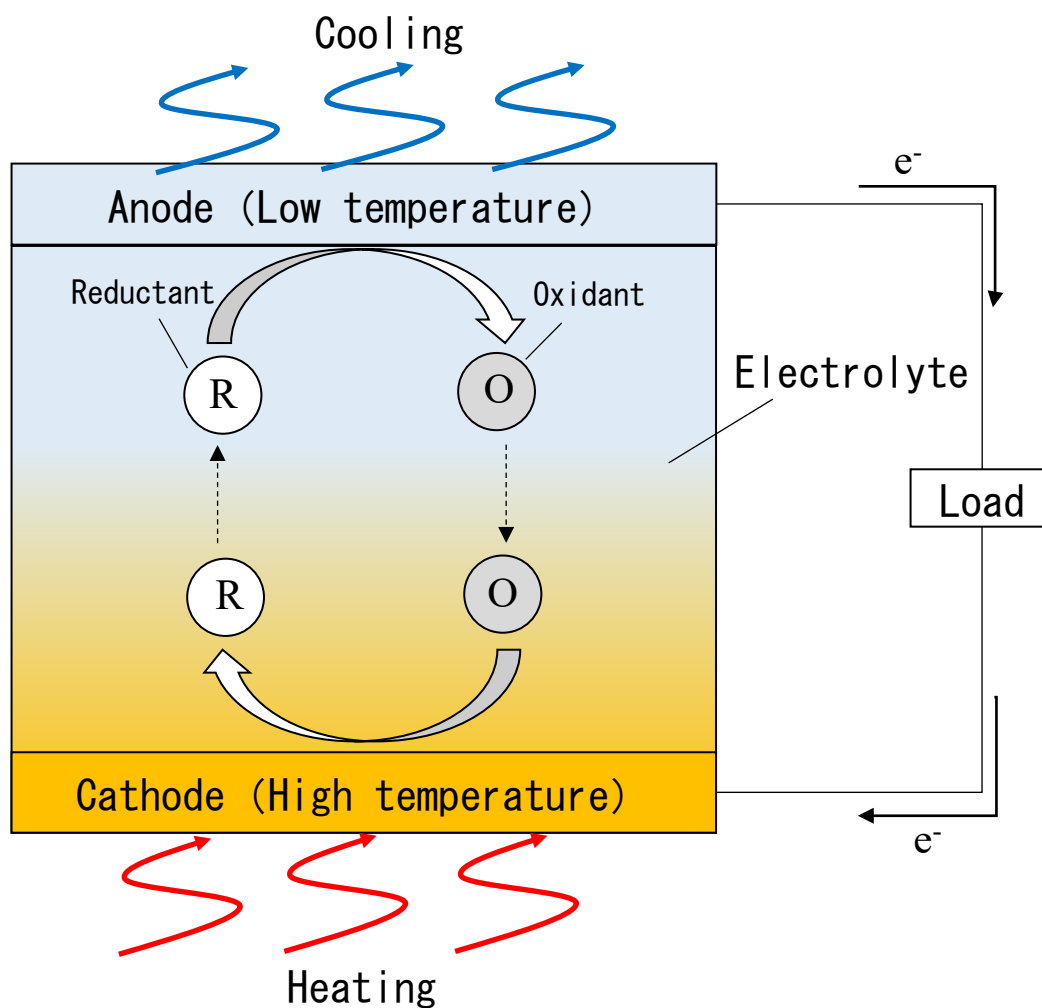


Fig. 1-1. Schematic of the thermo-electrochemical cell.

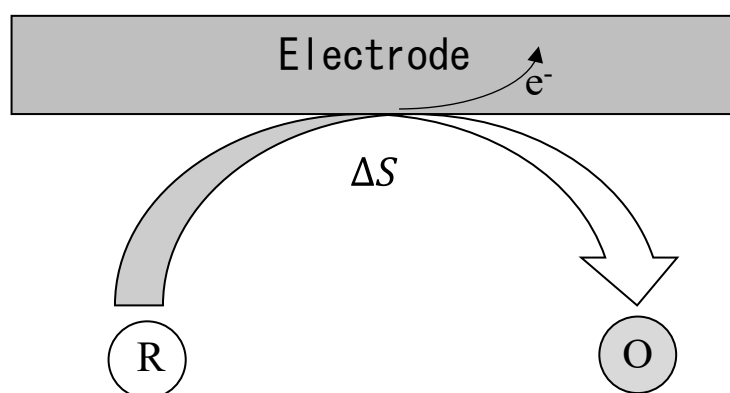


Fig. 1-2. Reaction entropy of the redox couple.

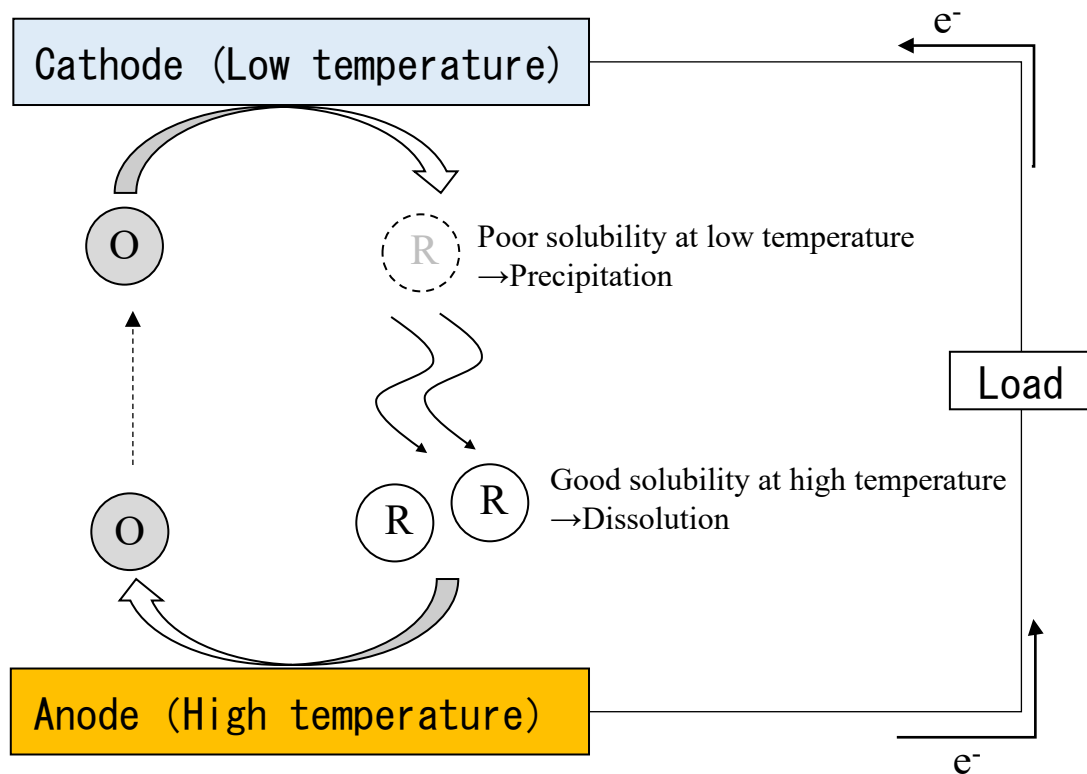


Fig. 1-3. Strategy for increasing the Seebeck coefficient by utilizing temperature-dependent solubility of the reductant.

1.3.2 Thermally regenerative electrochemical cycle

Thermally regenerative electrochemical cycle (TREC)の概念図を図 1-4 に示す。TREC は、高温状態と低温状態での電圧の差を利用し、充放電サイクルを介して熱を仕事に変換する技術である²⁹⁻³²。電圧が低くなる温度（図 1-4 では高温側）で充電し、電圧が高くなる温度（図 1-4 では低温側）で放電することで、充電に要する電力量よりも大きな放電電力量を取り出す。TREC の熱サイクルは一般に図 1-5 のように表現することができ、「工程 1：昇温」、「工程 2：充電」、「工程 3：降温」、「工程 4：放電」で構成される。TREC の電圧 V の温度依存性は式(1-2)のように表すことができる。

$$\frac{\partial V}{\partial T} = S_{e_cathode} - S_{e_anode} \quad (1-2)$$

S_{e_anode} 、 $S_{e_cathode}$ は、それぞれ負極活物質のゼーベック係数、正極活物質のゼーベック係数である。式(1-2)から、ゼーベック係数が正に大きな活物質と負に大きな活物質を組み合わせることで充電電圧と放電電圧の差が大きくなり、1 回の充放電サイクルで取り出せる電力量を大きくできることが分かる。このことから、熱化学電池と同様に多様な電池系が検討されている²⁹。例えば、

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ のゼーベック係数は -1.4mV/K 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+/2+}$ のゼーベック係数は $+1.39\text{mV/K}$ であり、これらの活物質を各電極に用いることで、TRECの電圧は 1°C 上がるごとに -2.9mV 程度変化する²⁹。この他に、図1-6に示すように、高温状態と低温状態の両方で仕事を取り出すことが可能な系も報告されている³²。この系は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ と I^-/I_3^- を活物質としたものであり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ が負のゼーベック係数、 I^-/I_3^- が正のゼーベック係数を有している。また、これら2つの活物質の標準電極電位が近いために、温度変化によって電位の高低を逆転させることができる。これにより、図1-4、1-5における充電反応が自発的に進行するようになる（高温状態と低温状態の両方で放電することができる）。

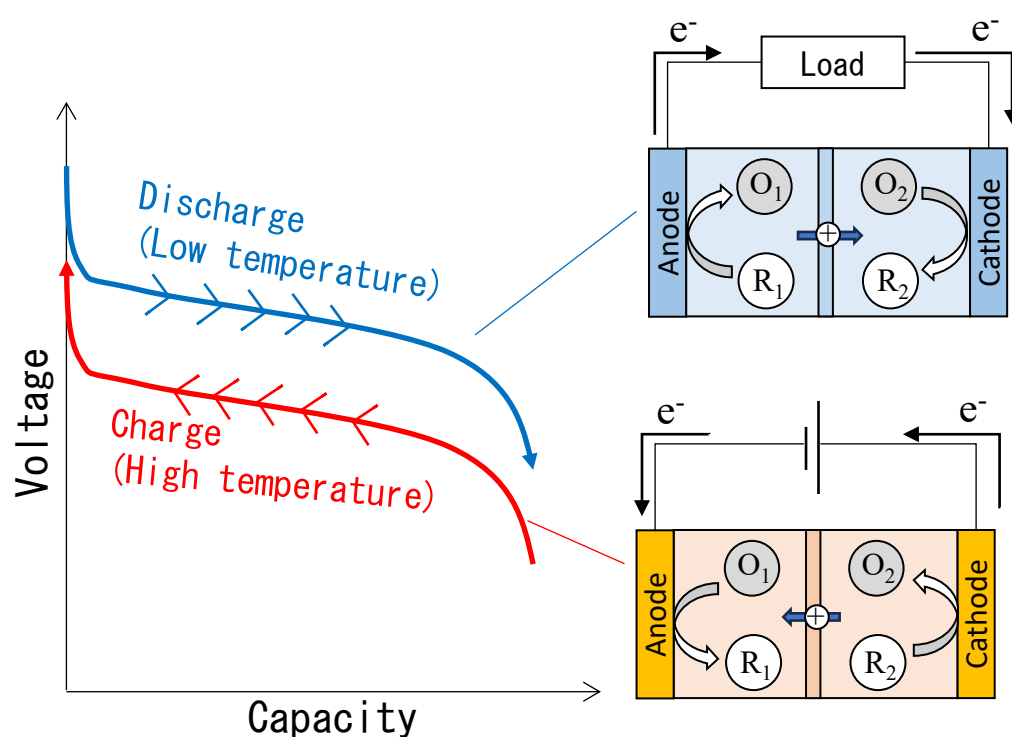


Fig. 1-4. Schematic of the TREC.

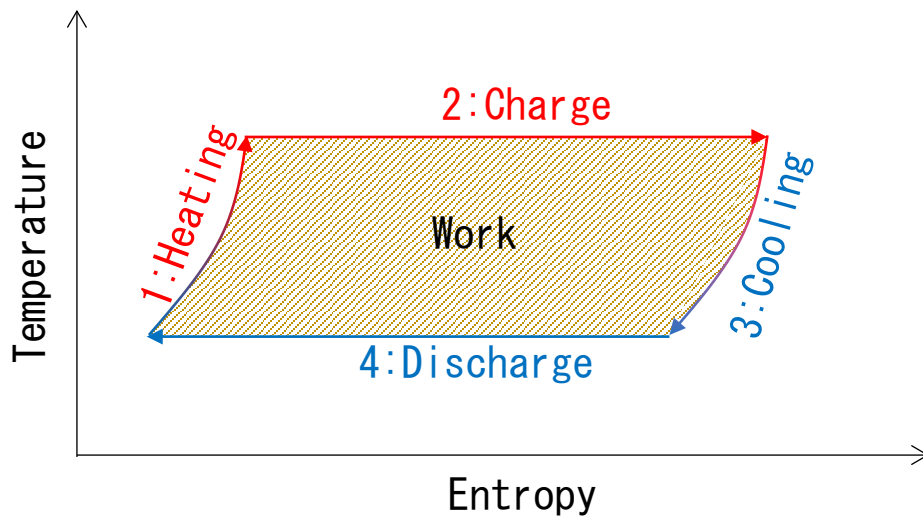


Fig. 1-5. Schematic of the T-S diagram of the TREC.

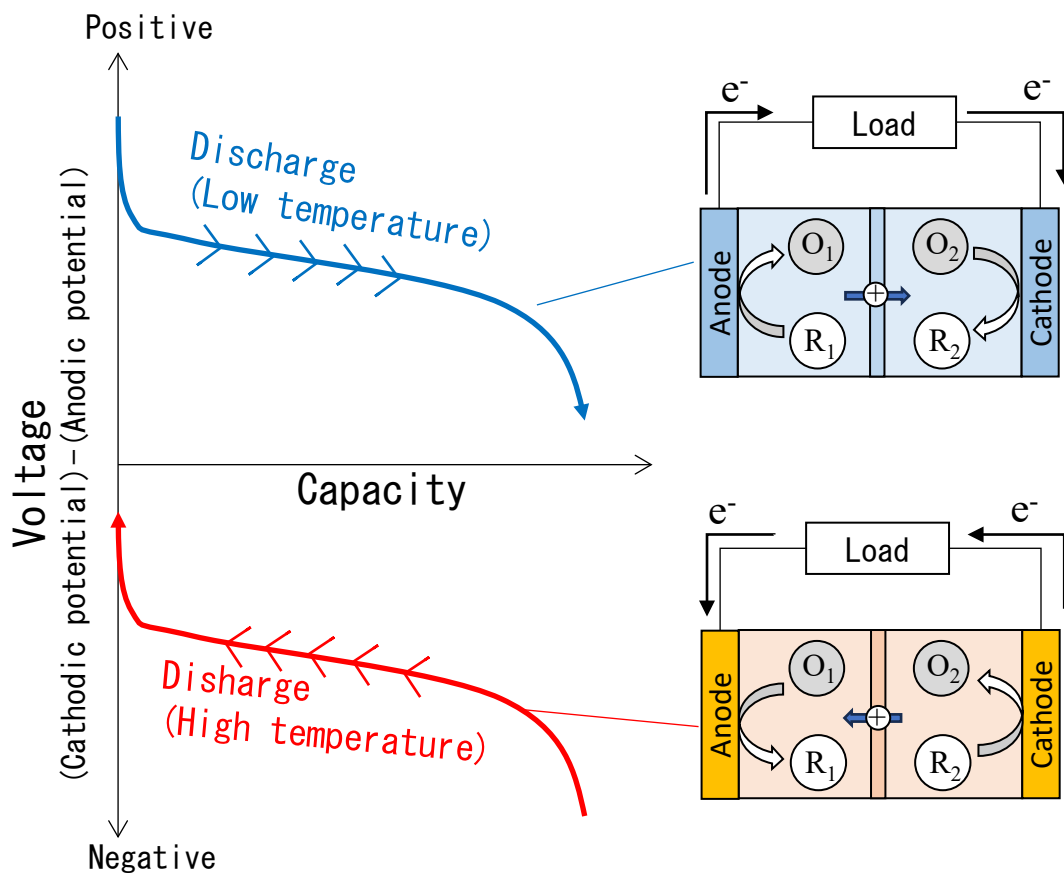
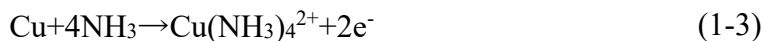


Fig. 1-6. Schematic of the TREC that can discharge at both high and low temperatures.

1.3.3 Thermally regenerative battery

Thermally regenerative battery (TRB)の概念図を図 1-7 に示す。TRB は、電気化学反応の代わりに溶媒の気化・凝縮といった熱的プロセスによって充電を行うことができる二次電池である。例えば、アンモニアの気化・凝縮によって充電する Thermally regenerative ammonia battery³³⁻³⁵ が報告されている。Thermally regenerative ammonia battery の概念図を図 1-8 に示す。正極と負極の活物質はいずれも Cu/Cu^{2+} であり、一方の電解液がアンモニア水溶液となっている。アンモニア水溶液側では Cu^{2+} がアンモニアと錯体を形成することで酸化還元電位が卑側となり、負極電解液として働く。負極、正極の半反応式はそれぞれ式(1-3)、(1-4)のようになる。



放電後は、アンモニアを気化することで負極電解液から分離し、放電後の正極電解液に再溶解させる。これにより、放電後の正極・負極電解液はそれぞれ逆の電解液として再生され、再度放電を行うことができるようになる。また、図 1-9 のように、 Cu/Cu^{2+} と Zn/Zn^{2+} といった異なる活物質を各電極に用いる Thermally regenerative ammonia battery も報告されている³⁶。この系では、充電時に熱だけでなく電気も必要であり、アンモニアの気化・凝縮プロセスは充電電圧を放電電圧よりも小さくする役割を担う。これにより充電電力量よりも大きな放電電力量を得ることができる。そのため、熱的プロセスのみで充電可能な一般的な TRB とは異なり、むしろ 1.3.2 で述べた TREC に似た運用形態となる。

他に、アセトニトリルの気化・凝縮によって充電する電池系 (Thermally regenerative copper nanoslurry flow battery) が報告されている³⁷。この電池系の概念図を図 1-10 に示す。電解液の溶媒は炭酸プロピレンとアセトニトリルの混合物であり、負極、正極の半反応式はそれぞれ式(1-5)、(1-6)のようになる。



Cu はナノスラリーとして存在している。放電後は、2 つの電解液を混合し、その電解液からアセトニトリルを気化分離する。これにより、反応生成物である Cu^+ が安定して存在できなくなり、式 (1-7) のような不均化反応が起こる。



さらに、不均化反応後の電解液を Cu ナノスラリー側と Cu^{2+} 側に分離し、分離したアセトニトリルを凝縮してそれぞれに再混合することで、充電状態に再生することができる。

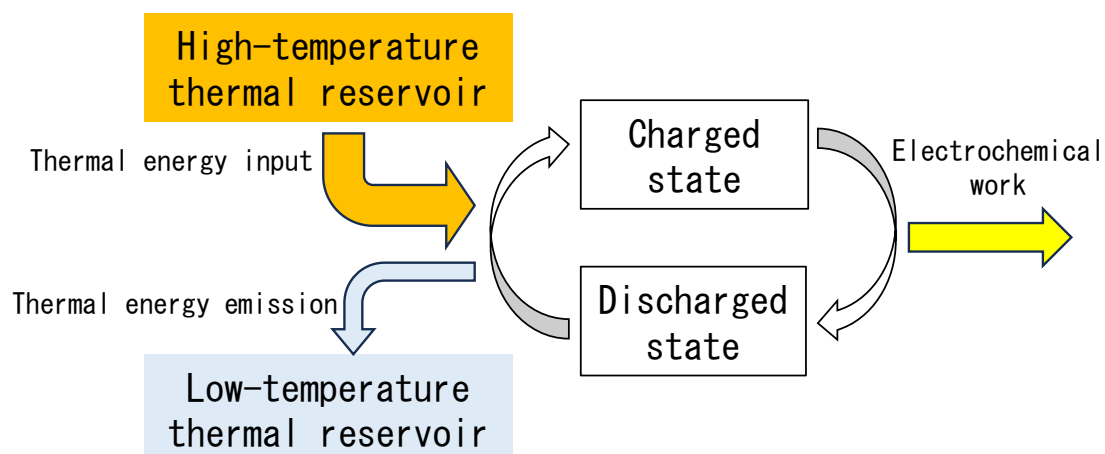


Fig. 1-7. Schematic of the thermally regenerative battery.

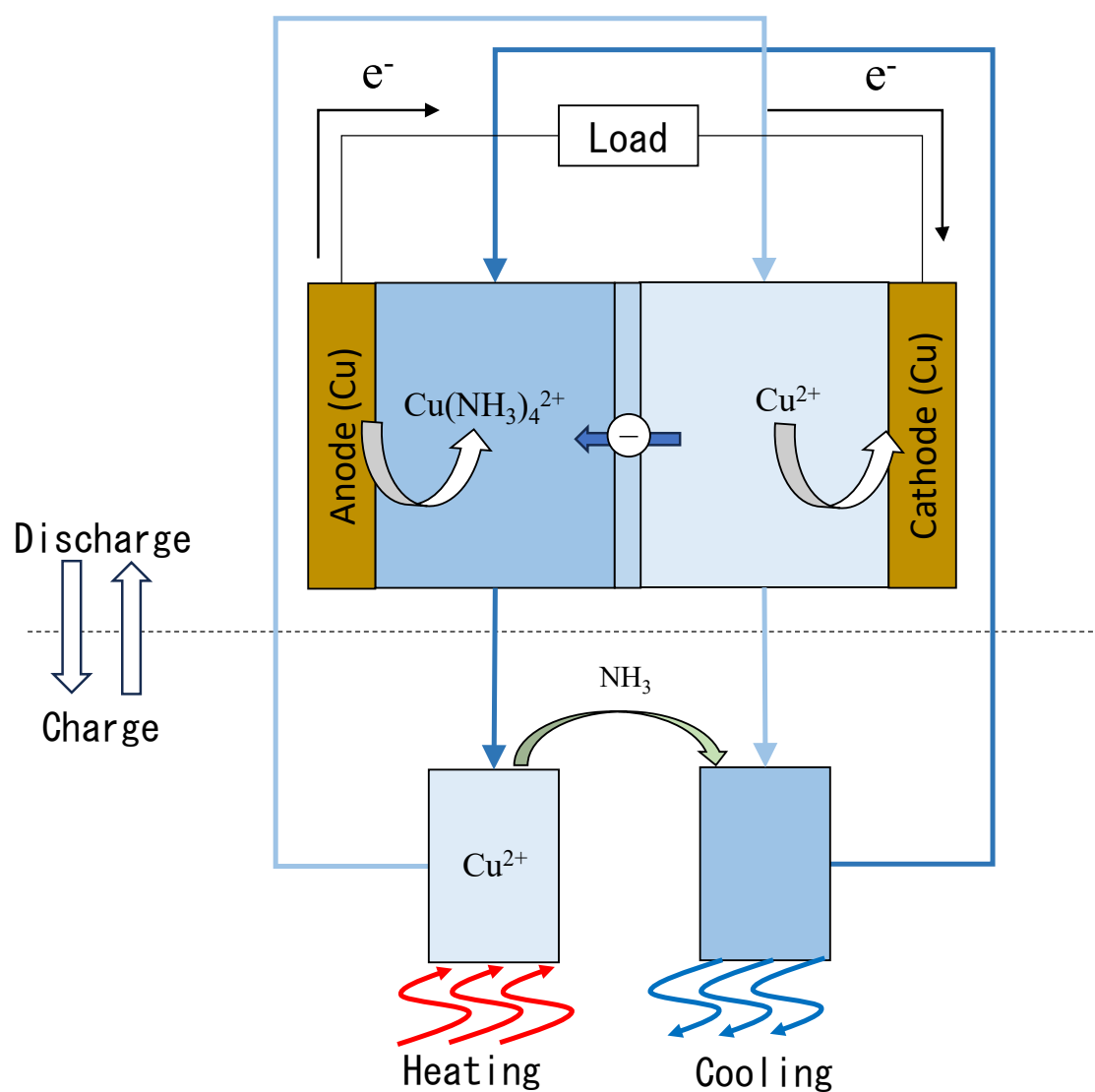


Fig. 1-8. Schematic of the thermally regenerative ammonia battery.

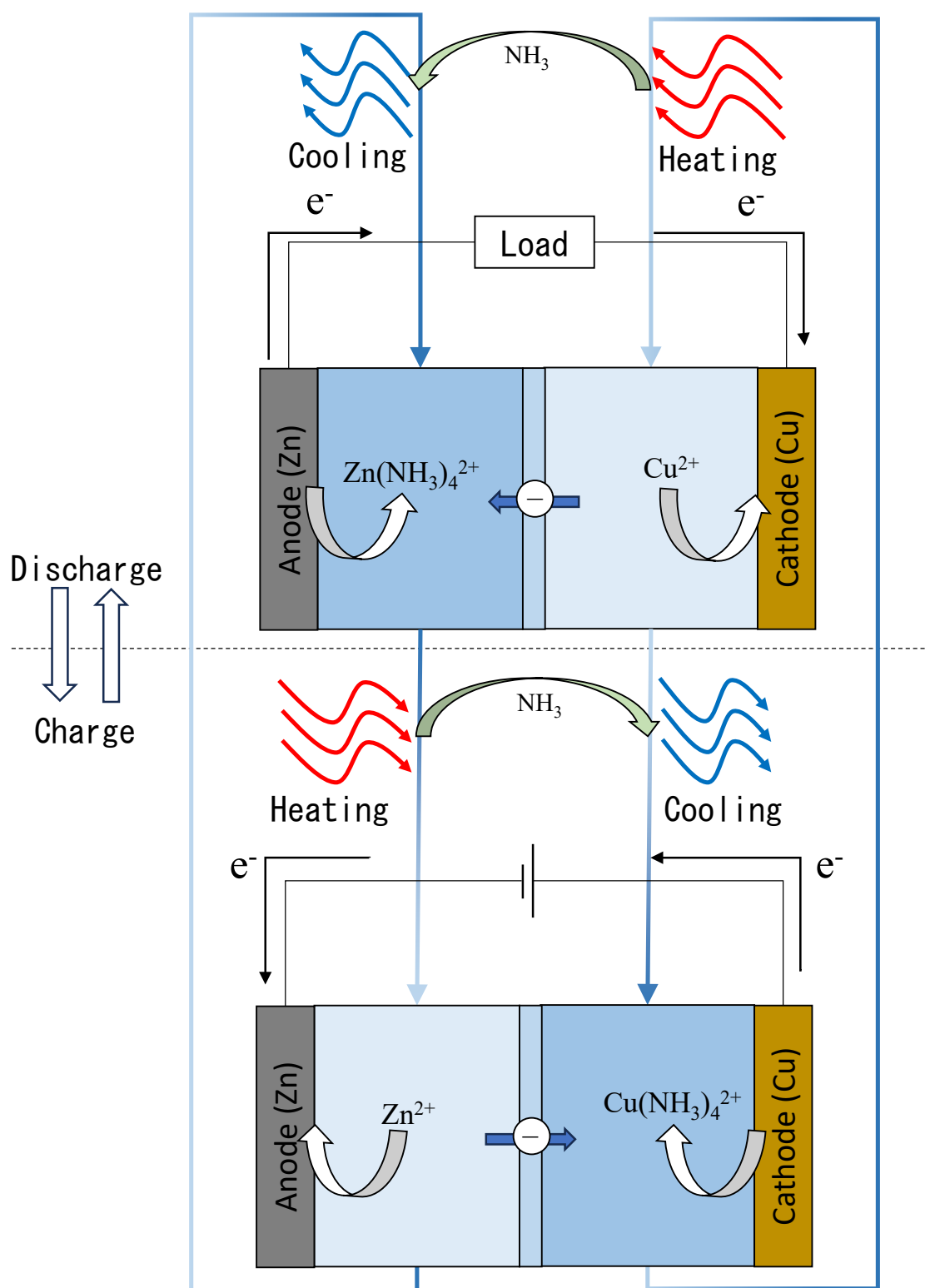


Fig. 1-9. Schematic of the bimetallic thermally regenerative ammonia battery.

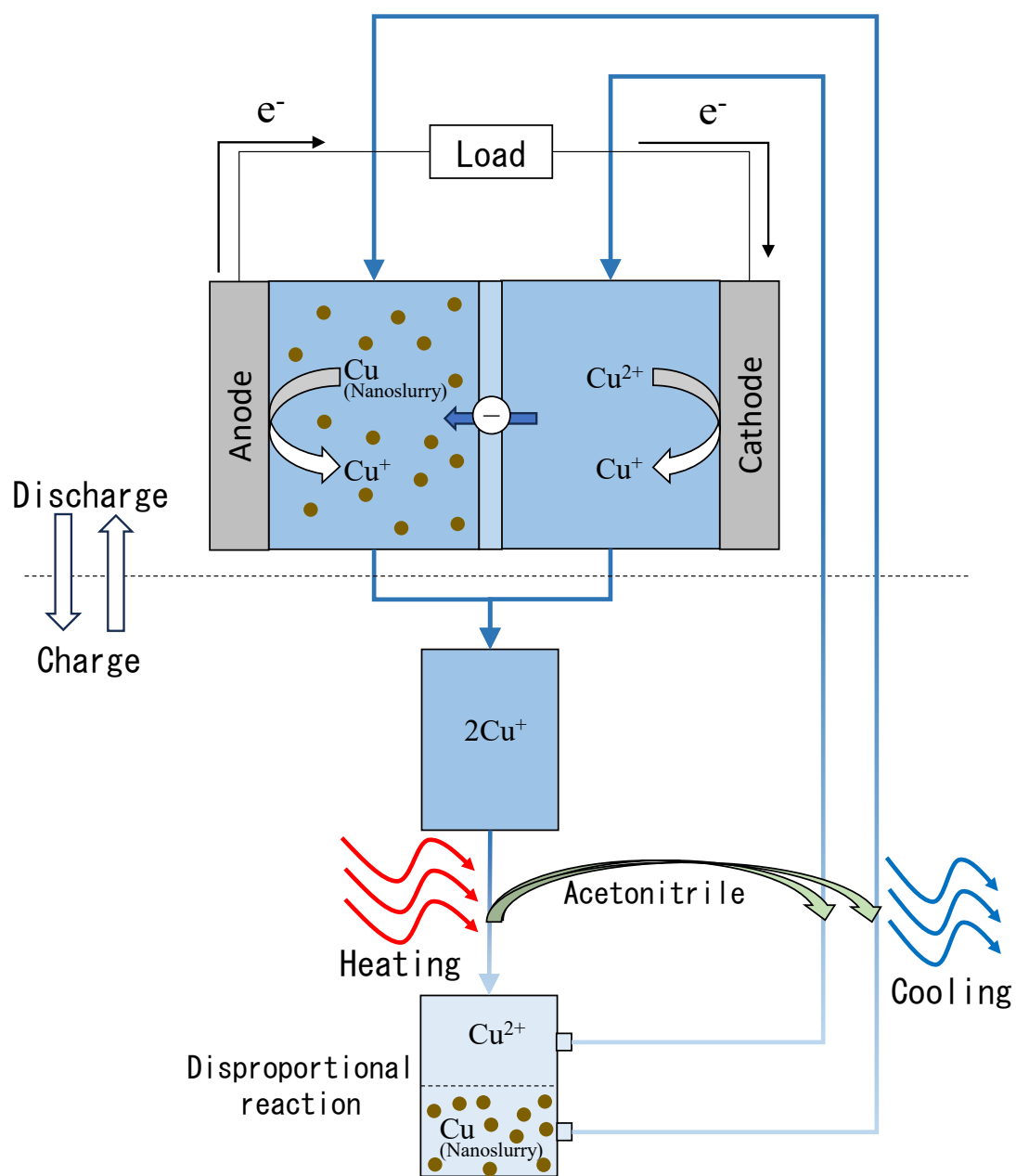


Fig. 1-10. Schematic of a thermally regenerative copper nanoslurry flow battery.

1.3.4 逆電気透析発電

逆電気透析発電 (Reverse electrodialysis) の概念図を図 1-11 に示す。逆電気透析発電は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置し、イオン濃度差が異なる電解液を膜間に通すことで発生する膜電位を起電力として発電する技術である³⁸⁻⁴⁰。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を積層したスタックの両端に、酸化還元反応を担う活物質を含む電解液を供給する。活物質の種類は任意であり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ や Ag/AgCl といった反応が速い酸化還元対を用いることができる。逆電気透析発電は海水と河川水の塩分濃度差を利用する発電技術として特に期待されているが³⁸、溶媒や溶質を気化・凝縮させることで電解液のイオン濃度差を放電前の状態に再生できるため、熱-電気化学変換に応用することもできる^{39,40}。海水/河川水を利用する発電システムでは、電解液の組成は自然条件によって決まるが、熱-電気化学変換システムとしての逆電気透析発電においては設計側で組成を決定することができる。逆電気透析発電を熱-電気化学変換に応用したシステム例を図 1-12、図 1-13 に示す。図 1-12 は溶媒を気化分離することでイオン濃度差の異なる電解液を得るシステムの例である。水溶液の場合は水の沸点以上に加熱することで溶媒を分離することができる。製塩工場の化学プロセスと組み合わせた発電システムなどの報告がある。図 1-13 は、溶質（電解質）を熱分解することでイオン濃度差の異なる電解液を得るシステムの例である。例えば、 NH_4HCO_3 は 60°C 程度に加熱することで熱分解して電解液から選択的に分離することができ、電解液のイオン濃度差を放電前の状態に再生することができる⁴⁰。

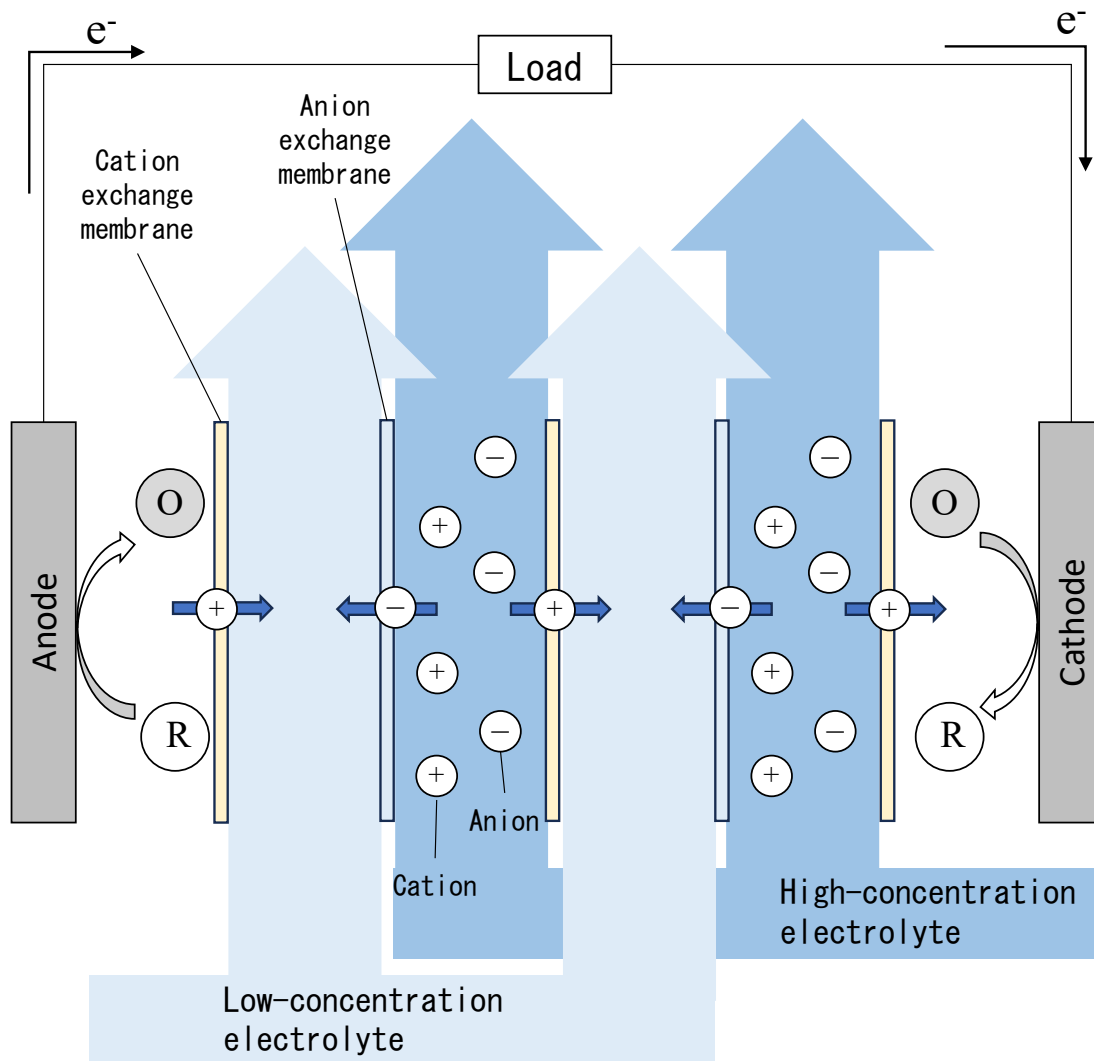


Fig. 1-11. Schematic of the reverse electrodialysis.

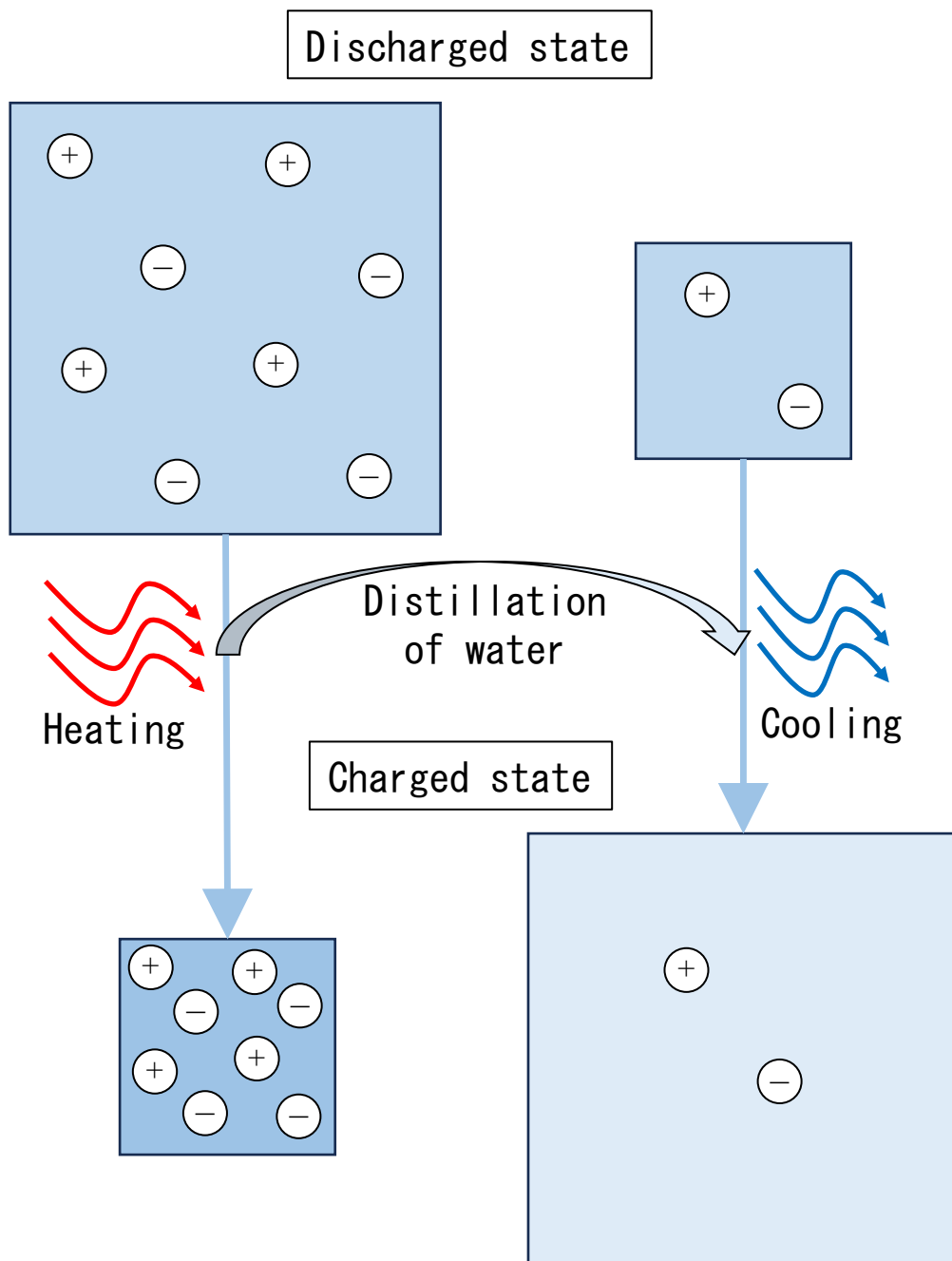


Fig. 1-12. Thermal regeneration process based on distillation of water in the reverse electro dialysis system.

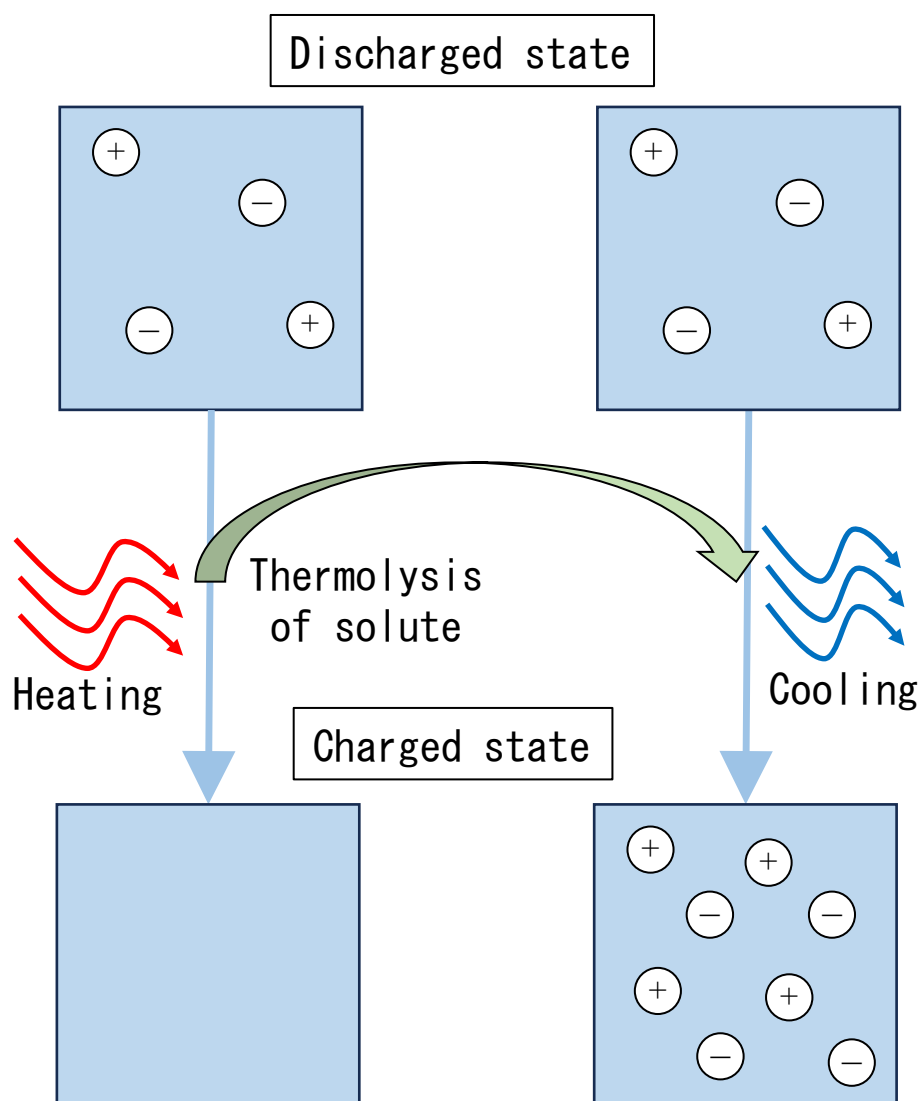


Fig. 1-13. Thermal regeneration process based on thermolysis of solute in the reverse electro dialysis system.

1.4 未利用エネルギーを活用する電池技術の現状認識

1.3節で挙げたように、熱—電気化学変換に関して複数の技術が報告されている。これらの熱—電気化学変換技術について、再エネや廃熱をエネルギー源とする分散型電源に応用することを想定して長所と短所を整理した。

熱化学電池は、電極間に温度差を付与するだけで発電することができるため、有望な環境発電技術としてウェアラブルデバイスなどの自立電源としての応用が期待されている。一方で、熱化学電池では、電極間の伝熱による熱損失が発生する。この熱損失を低減するには電極間距離を大きくする必要があるが、活物質の輸送面で不利になり、出力密度が損なわれる。このため、熱効率と出力密度を両立させることが電池の構造上難しい（図 1-14）。

TREC は、正極と負極の温度差はなく、電極間の伝熱による熱損失は発生しない。これにより、一般に熱化学電池よりも熱効率が高い傾向にある。TREC は充放電サイクルを介して高温熱源から熱を受け取り、その一部を電気に変換する。つまり、一般的には熱を利用するためには同時に電気エネルギーを投入する必要がある、連続的な熱電変換は難しく、運用に制限が生じる。

TRB は、他の熱－電気化学変換技術と比較して高出力密度な系が複数報告されている。しかし、他のシステムと比較して報告例が少なく Cu を活物質とするシステムに極端に偏っており、選択肢が少なく資源枯渇リスクへの耐性が低い。

逆電気透析発電は、溶液中の電解質の濃度差によって起電力を得る原理である。大きな起電力を得るためには一方の溶液の電解質濃度を低くするため、低濃度側の電解液における溶液抵抗が大きくなる。これにより、系を構築する際は起電力と溶液抵抗のバランスを取って濃度差を設定する必要がある。

このように、先行研究で報告されている熱－電気化学変換技術は一長一短であり、再エネ（廃熱）を利用する分散型電源として実用化に至っているものはまだ存在しない。上記の各技術に対して、長所をさらに伸ばす研究、短所を克服する研究の双方が求められる。一方で、上記技術に絞り込まずに新たな技術を創出することで別の選択肢を提示する研究にも大きな意義があると考えている。さらに、1.2 節で述べたように、熱以外の形態の未利用エネルギーも豊富に存在しており、海洋エネルギー、小規模水力などの機械エネルギーを有効利用できる電池技術も検討すべきと考える。

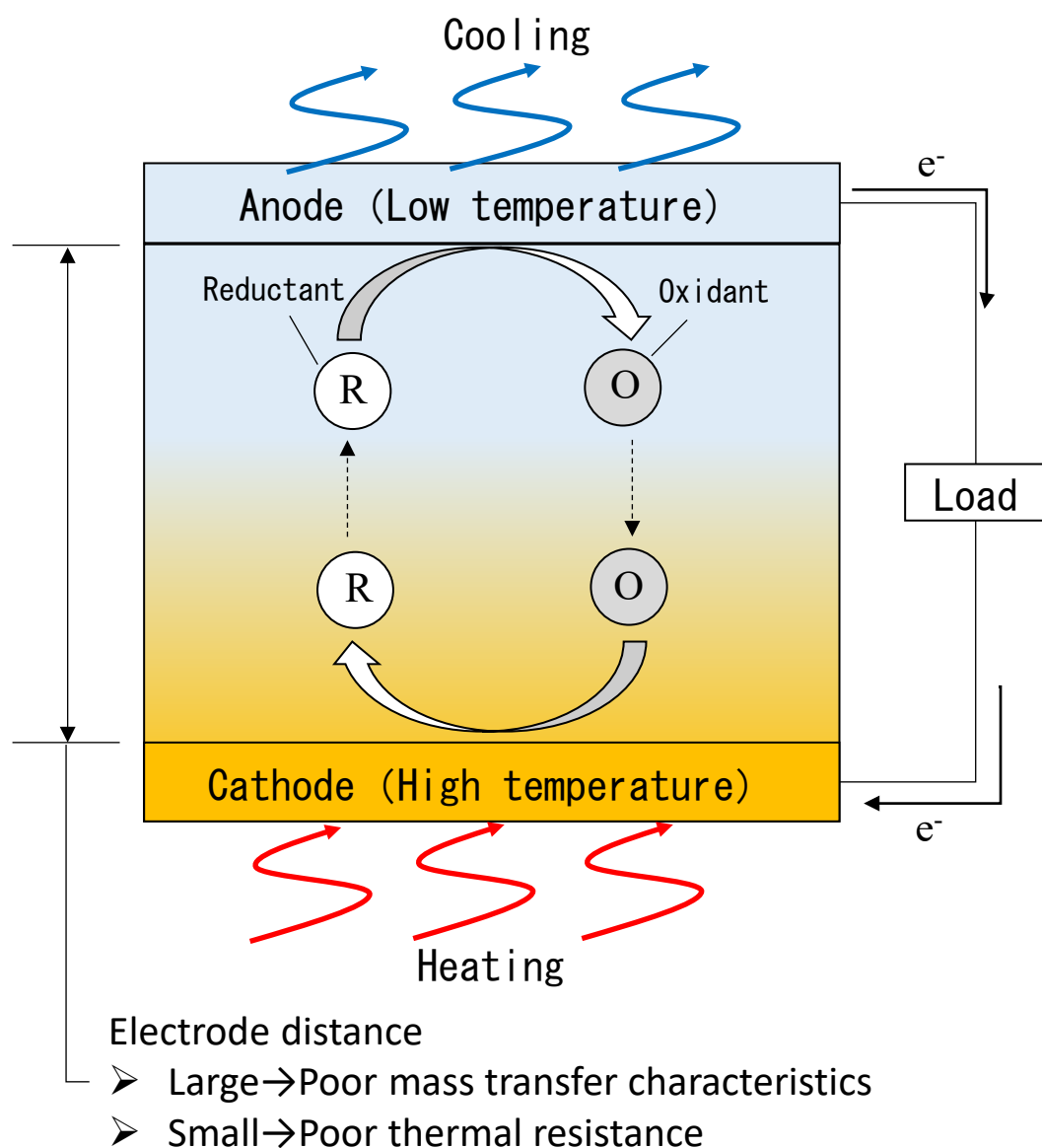


Fig. 1-14. Tradeoff between mass transfer characteristics and thermal resistance in the thermo-electrochemical cell.

1.5 本研究の位置づけと目的

本研究の位置づけを図 1-15 に示す。1.4 節の現状認識に基づき、従来の熱－電気化学変換技術と異なる特長を有する新たな技術を創出することが必要であると考えた。さらに、熱に限らずに多様な形態のエネルギーの有効利用に資する新たな電池技術を創出することが重要であると考えた。このような背景の下、著者は、活物質の溶媒和自由エネルギー変化によって充放電する新たな動作原理の電池「溶媒和差電池 (Solvation Difference Cell, SDC)」を着想した。本研究

は、溶媒和差電池のエネルギー変換の概念を提案すること、その概念を実験的に実証することを目的として行ったものである。

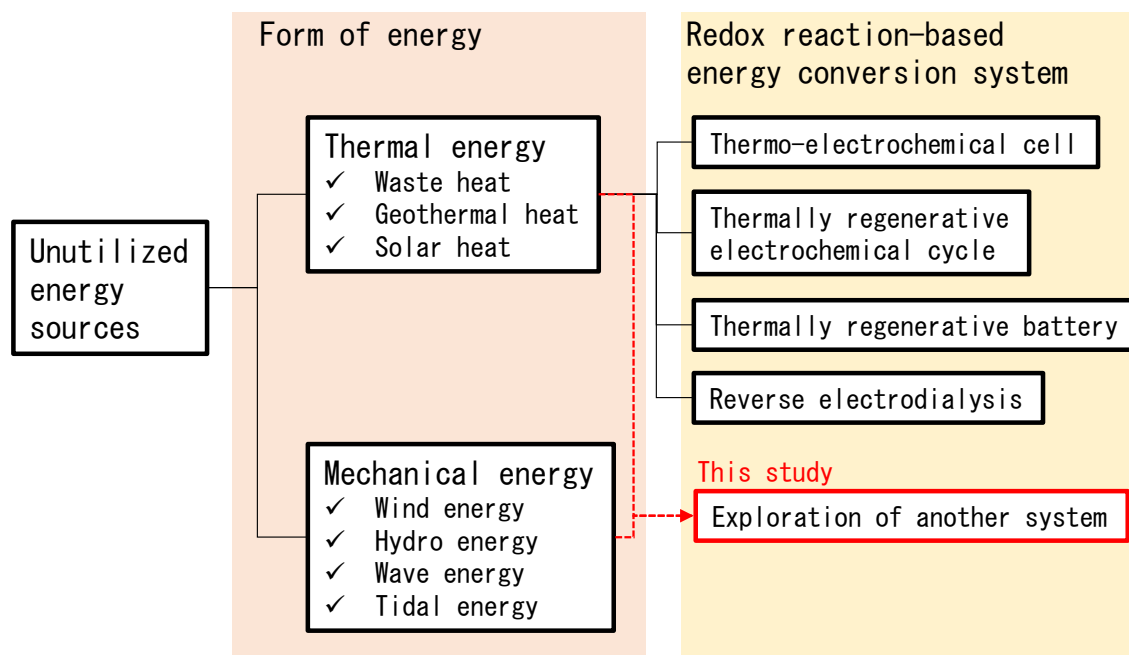


Fig. 1-15. Focus of this study.

1.6 本論文の構成

1章では、CO₂削減に係る社会的背景および熱－電気化学変換に係る学術的背景について述べ、課題の設定を行い、本研究の位置づけと目的を示した。

2章では、1章で示した課題に対するアプローチの1つとして著者が着想した溶媒和差電池の動作原理と特長について述べる。

3章では、溶媒和差電池の動作原理を実証することを目的として、溶媒の気化・凝縮プロセスで充電可能な電池系を試作して充放電の実証実験を行った結果について述べる。

4章では、3章で示した電池系の高性能化に向けて、電解液中の活物質濃度向上や過電圧の支配因子解明を目指した基礎的な検討の結果について述べる。

5章では、溶媒和差電池の充電プロセスである「溶媒の移送」には多様な分離プロセスを応用できることを示すことを目的として、電解液の温度応答的な液－液相分離（温度応答相分離）によって充電可能な系の動作原理を考案し、実験的な実証を行った結果について述べる。

最後に、6章で本研究の結言を示す。

参考文献

1. IPCC 第6次評価報告書 第3作業部会報告書. 気候変動2022：気候変動の緩和. 政策決定者向け要約（SPM）. (2022).
2. IEA. Energy Technology Perspectives 2023. (2023).
3. Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A. & Kim, K. H. Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **82**, 894–900 (2018).
4. Joselin Herbert, G. M., Iniyar, S., Sreevalsan, E. & Rajapandian, S. A review of wind energy technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, 1117–1145 (2007).
5. Stefansson, V. World Geothermal Assessment. *Proceedings World Geothermal Congress*, 24–29 (2005).
6. Hoogwijk, M. *et al.* Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass Bioenergy* **25**, 119–133 (2003).
7. Uihlein, A. & Magagna, D. Wave and tidal current energy - A review of the current state of research beyond technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **58**, 1070–1081 (2016).
8. Falcão, A. F. de O. Wave energy utilization: A review of the technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, 899–918 (2010).
9. Kosnik, L. The potential for small scale hydropower development in the US. *Energy Policy* **38**, 5512–5519 (2010).
10. Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R. & Meyer, B. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **57**, 1568–1579 (2016).
11. Mekhilef, S., Saidur, R. & Safari, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 981–989 (2012).
12. Huskinson, B. *et al.* A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature* **505**, 195–198 (2014).
13. Peters, J. F., Baumann, M., Zimmermann, B., Braun, J. & Weil, M. The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **67**, 491–506 (2017).
14. Kumar, D., Rajouria, S. K., Kuhar, S. B. & Kanchan, D. K. Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *Solid State Ion* **312**, 8–16 (2017).
15. Fetcenko, M. A. *et al.* Recent advances in NiMH battery technology. *J Power Sources* **165**, 544–551 (2007).
16. Mahmoudzadeh Andwari, A., Pesiridis, A., Rajoo, S., Martinez-Botas, R. &

- Esfahanian, V. A review of Battery Electric Vehicle technology and readiness levels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **78**, 414–430 (2017).
17. Dupont, M. F., MacFarlane, D. R. & Pringle, J. M. Thermo-electrochemical cell for waste heat harvesting - progress and perspectives. *Chemical Communications* **53**, 6288–6302 (2017).
 18. Yu, B. *et al.* Thermosensitive crystallization-boosted liquid thermocells for low-grade heat harvesting. *Science* **370**, 342–346 (2020).
 19. Abraham, T. J., MacFarlane, D. R. & Pringle, J. M. Seebeck coefficients in ionic liquids -prospects for thermo-electrochemical cells. *Chemical Communications* **47**, 6260–6262 (2011).
 20. Zhou, H., Yamada, T. & Kimizuka, N. Thermo-electrochemical Cells Empowered by Selective Inclusion of Redox-active Ions by Polysaccharide. *Sustain Energy Fuels* **2**, 472–478 (2018).
 21. Buckingham, M. A., Marken, F. & Aldous, L. The thermoelectrochemistry of the aqueous iron(ii)/iron(iii) redox couple: Significance of the anion and pH in thermogalvanic thermal-to-electrical energy conversion. *Sustain Energy Fuels* **2**, 2717–2726 (2018).
 22. Antariksa, N. F., Yamada, T. & Kimizuka, N. High seebeck coefficient in middle-temperature thermocell with deep eutectic solvent. *Sci Rep* **11**, 11929 (2021).
 23. Duan, J. *et al.* Aqueous thermogalvanic cells with a high Seebeck coefficient for low-grade heat harvest. *Nat Commun* **9**, 5146 (2018).
 24. Zhou, H. & Liu, P. High seebeck coefficient electrochemical thermocells for efficient waste heat energy. *ACS Appl Energy Mater* **1**, 1424–1428 (2018).
 25. Taheri, A., MacFarlane, D. R., Pozo-Gonzalo, C. & Pringle, J. M. The Effect of Solvent on the Seebeck Coefficient and Thermocell Performance of Cobalt Bipyridyl and Iron Ferri/Ferrocyanide Redox Couples. *Aust J Chem* **72**, 709–716 (2019).
 26. Liang, Y., Yamada, T., Zhou, H. & Kimizuka, N. Hexakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- α -cyclodextrin- I^{5-} complex in aqueous I^-/I^{3-} thermocells and enhancement in the Seebeck coefficient. *Chem Sci* **10**, 773–780 (2019).
 27. Zhang, L. *et al.* High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy. *Advanced Materials* **29**, (2017).
 28. Liang, Y., Zhou, H., Yamada, T. & Kimizuka, N. A theoretical basis for the enhancement of Seebeck coefficients in supramolecular thermocells. *Bull Chem Soc Jpn* **92**, 1142–1147 (2019).
 29. Gao, C., Lee, S. W. & Yang, Y. Thermally regenerative electrochemical cycle for low-grade heat harvesting. *ACS Energy Lett* **2**, 2326–2334 (2017).

30. Long, R., Li, B., Liu, Z. & Liu, W. Performance analysis of a thermally regenerative electrochemical cycle for harvesting waste heat. *Energy* **87**, 463–469 (2015).
31. Tang, X., Li, G. & Zhao, X. Performance analysis of a novel hybrid electrical generation system using photovoltaic/thermal and thermally regenerative electrochemical cycle. *Energy* **232**, 120998 (2021).
32. Ding, Y. *et al.* Simultaneous energy harvesting and storage via solar-driven regenerative electrochemical cycles. *Energy Environ Sci* **12**, 3370–3379 (2019).
33. Zhang, F., Liu, J., Yang, W. & Logan, B. E. A thermally regenerative ammonia-based battery for efficient harvesting of low-grade thermal energy as electrical power. *Energy Environ Sci* **8**, 343–349 (2015).
34. Springer, R. *et al.* An All-Aqueous Thermally Regenerative Ammonia Battery Chemistry Using Cu(I, II) Redox Reactions. *J Electrochem Soc* **168**, 070523 (2021).
35. Vicari, F. *et al.* On the regeneration of thermally regenerative ammonia batteries. *J Appl Electrochem* **48**, 1381–1388 (2018).
36. Wang, W., Shu, G., Tian, H., Huo, D. & Zhu, X. A bimetallic thermally-regenerative ammonia-based flow battery for low-grade waste heat recovery. *J Power Sources* **424**, 184–192 (2019).
37. Maye, S., Girault, H. H. & Peljo, P. Thermally regenerative copper nanoslurry flow batteries for heat-to-power conversion with low-grade thermal energy. *Energy Environ Sci* **13**, 2191–2199 (2020).
38. Mei, Y. & Tang, C. Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination* **425**, 156–174 (2018).
39. Logan, B. E. & Elimelech, M. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature* **488**, 313–319 (2012).
40. Kim, D. H., Park, B. H., Kwon, K., Li, L. & Kim, D. Modeling of power generation with thermolytic reverse electrodialysis for low-grade waste heat recovery. *Appl Energy* **189**, 201–210 (2017).

2. 溶媒和差電池の動作原理と特長

2.1 はじめに

1 章では、本研究の目的として、溶媒和差電池という新たなエネルギー変換の概念を提案すること、その概念を実験的に実証することを提示した。本章では、一般的な化学電池と比較しつつ溶媒和差電池の動作原理を示すとともに、その動作原理がもたらす特長について述べる。

2.2 放電プロセス

図 2-1 に一般的な化学電池の放電プロセス、図 2-2 に溶媒和差電池の放電プロセスの模式図を示す。一般的な化学電池は、正極/負極、電解液、正極/負極を隔離するセパレータで構成される。正極と負極で異なる活物質 (O_1/R_1 , O_2/R_2) を使用し、正極活物質と負極活物質の酸化還元電位の差によって放電が進行する。一方で溶媒和差電池は、正極/負極、電解液、セパレータで構成される点は一般の化学電池と同じであるが、正極と負極で同種の活物質 (O/R) を使用している。電解液溶媒は、主溶媒 (Main solvent, MS)、移送溶媒 (Transferred solvent, TS) と呼ばれる 2 種類の物質の混合溶媒であり、正極電解液と負極電解液で主溶媒と移送溶媒の混合比が異なる。図 2-2 の例では、負極側で移送溶媒が高濃度、正極側で移送溶媒が低濃度になっている。この混合比の違いにより、活物質は正極電解液と負極電解液で異なる溶媒和状態を取り、酸化還元電位に差異が生じる¹⁻⁵。これにより、正極/負極の活物質が同種でありながらも起電力を得ることができる。図 2-1 の電池系における負極・正極の半反応式はそれぞれ式(2-1)、(2-2)のようになり、総括反応式は式(2-3)のようになる。下付き文字の *rich* は移送溶媒高濃度側、*lean* は移送溶媒低濃度側に居ることを指す。



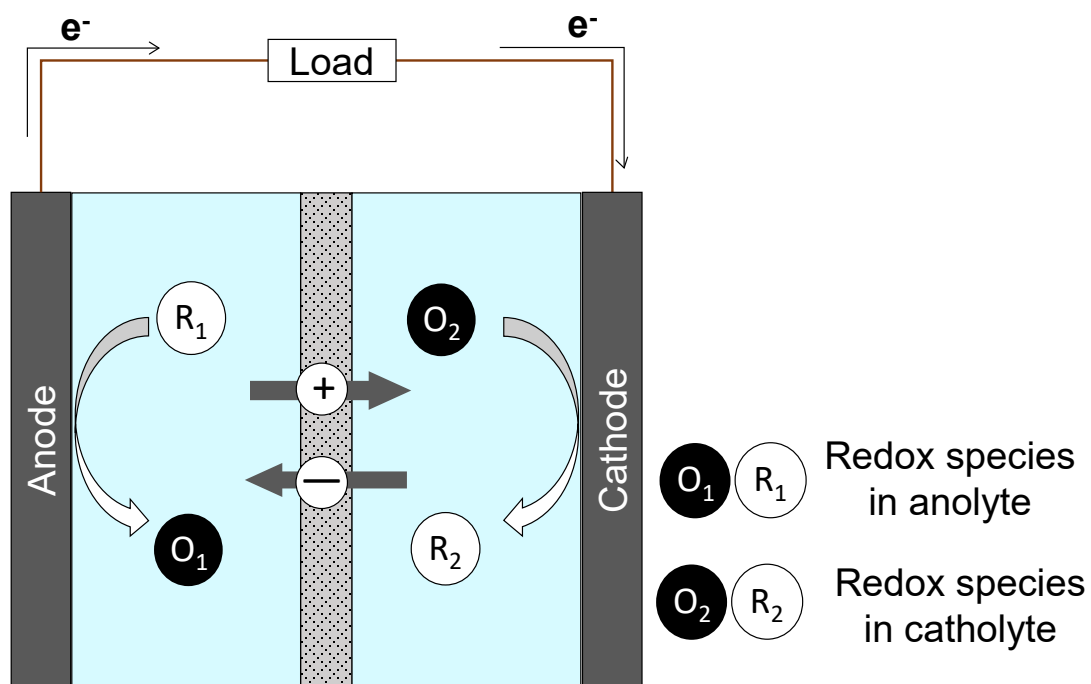


Fig. 2-1. Schematic of the discharge process of the conventional electrochemical cell.

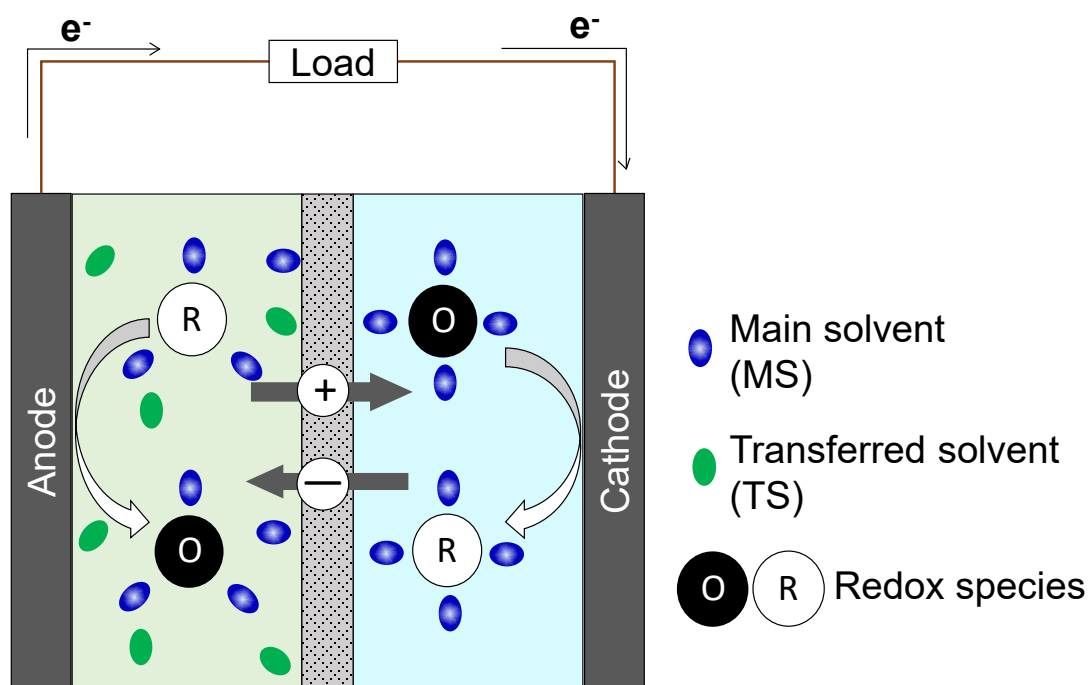


Fig. 2-2. Schematic of the discharge process of the solvation difference cell.

2.3 充電プロセス

図 2-3 に一般的な化学電池の充電プロセス、図 2-4 と図 2-5 に溶媒和差電池の充電プロセスの模式図を示す。一般的な化学電池は、電気を投入して放電と反対向きの酸化還元反応を起こすことで充電する。溶媒和差電池も一般的な化学電池と同じく放電と反対向きの酸化還元反応によって充電できるが（図 2-4）、もう 1 つ「溶媒の移送」という独自の充電経路を有している（図 2-5）。図 2-5 の左下は、図 2-2 の溶媒和差電池が完全放電した後の負極電解液（移送溶媒高濃度側）を示しており、酸化体を高濃度で含んでいる。負極電解液と正極電解液の違いは移送溶媒の濃度であるため、移送溶媒を選択的に分離することで、放電状態の負極電解液は充電状態の正極電解液（図 2-5 左上）へ再生される。また、図 2-5 の右下は完全放電した後の正極電解液（移送溶媒低濃度側）を示しており、還元体を高濃度で含んでいる。放電状態の正極電解液は、負極電解液から正極電解液への再生工程で分離した移送溶媒を混合することで、充電状態の負極電解液（図 2-5 右上）へと再生される。このように、移送溶媒を高濃度側から低濃度側へ動かすことで、それぞれ反対側の電解液として再生するのが溶媒和差電池独特の充電方法である。なお、この溶媒の移送は系の自由エネルギーを高くする変化であり、自発的には進行しないため、外部からエネルギーを投入する必要がある。負極電解液から正極電解液への再生工程は式（2-4）、正極電解液から負極電解液への再生工程は式（2-5）のように表され、充電の総括反応式は式（2-6）のようになる。



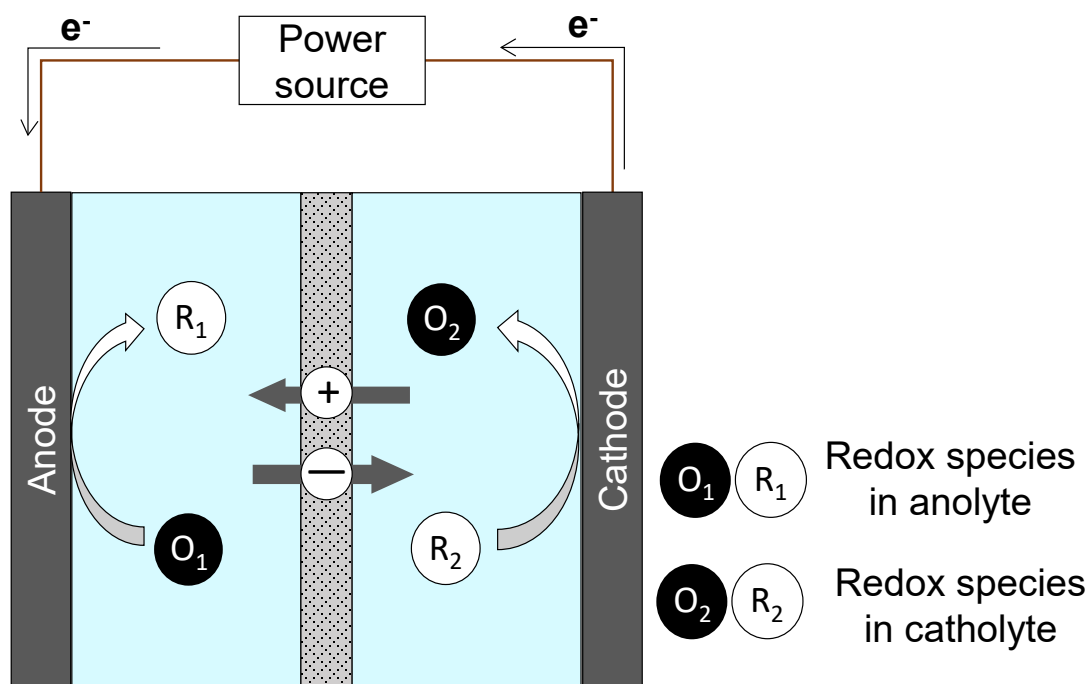


Fig. 2-3. Schematic of the charge process of the conventional electrochemical cell.

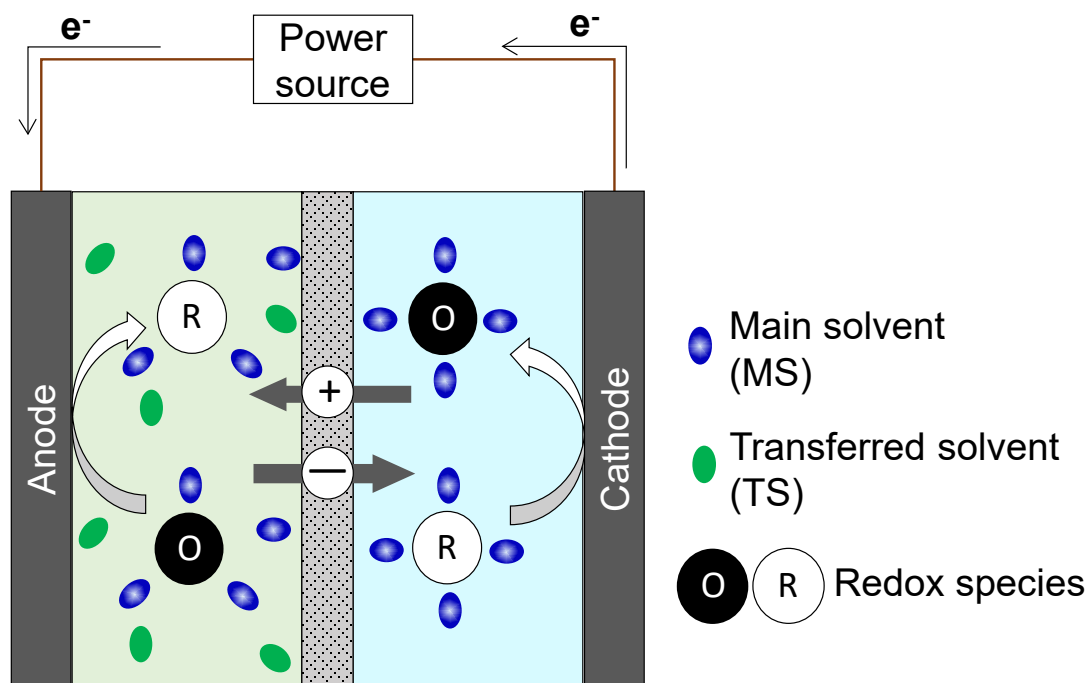


Fig. 2-4. Schematic of the electrochemical charge process of the solvation difference cell.

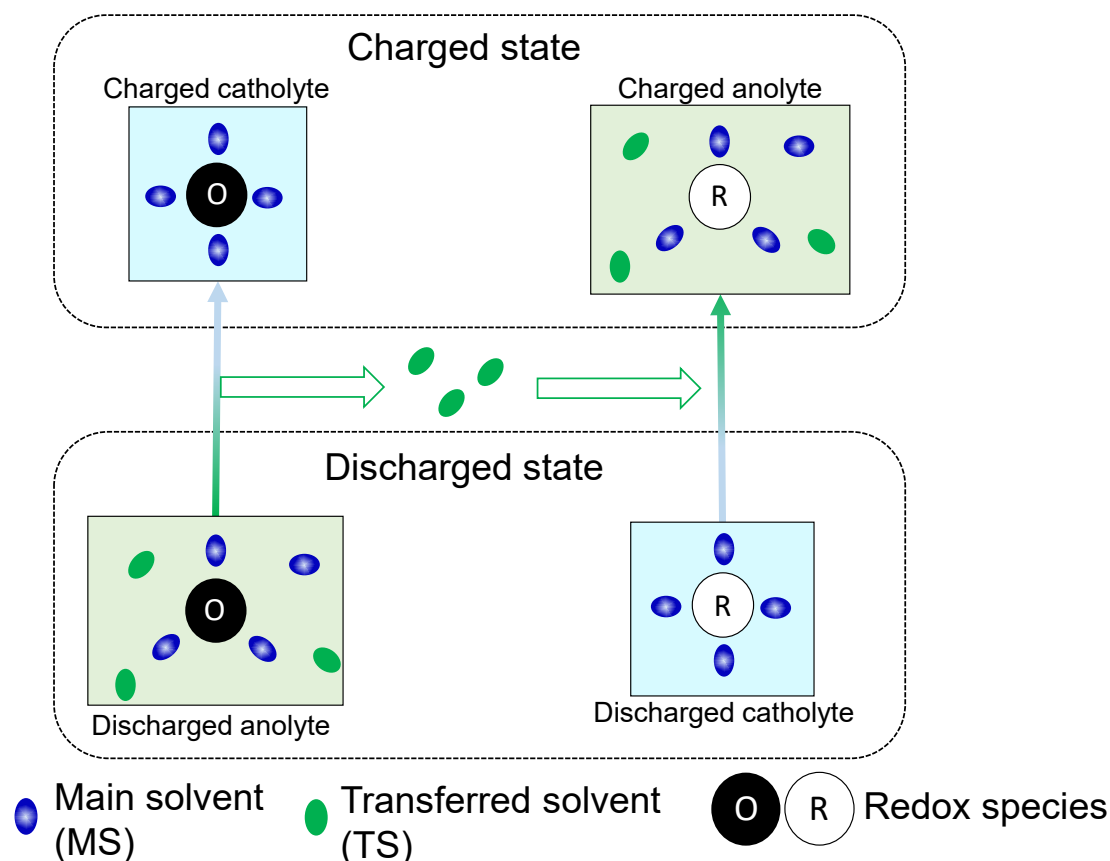


Fig. 2-5. Schematic of the charge process based on the transfer of TS for the solvation difference cell.

2.4 充電プロセスと放電プロセスのエネルギー的な解釈

式 (2-3)、(2-6) から、充電プロセスと放電プロセスは全く異なる経路であるが、逆反応の関係にあることが分かる。溶媒和差電池の充放電の全体像は図 2-6 のようになる。また、充放電プロセスによる系の自由エネルギー変化を図 2-7 に示す。充電による状態変化と放電による状態変化は、いずれも「酸化還元対 O、R の溶媒和状態の変化」と熱力学的に等価である。放電プロセスの自由エネルギー変化 ΔG_{rc} は、O、R の溶媒和自由エネルギーを用いて式(2-7)のように表される。

$$\Delta G_{rc} = [\Delta G_{solv}(R_{lean}) - \Delta G_{solv}(R_{rich})] + [\Delta G_{solv}(O_{rich}) - \Delta G_{solv}(O_{lean})] \quad (2-7)$$

$\Delta G_{solv}(R_{lean})$ 、 $\Delta G_{solv}(R_{rich})$ は、移送溶媒低濃度側、高濃度側における R の溶媒和自由エネルギーをそれぞれ指している。O の溶媒和自由エネルギー $\Delta G_{solv}(O_{lean})$ 、 $\Delta G_{solv}(O_{rich})$ についても同様である。放電反応は、 ΔG_{rc} が負になる方向、すなわち酸化還元対 O、R の溶媒和自由エネルギーの和が小さくな

る方向に進行する。充電反応では、移送溶媒を動かすことで、溶媒和自由エネルギーの和を放電前の状態に戻す。また、式(2-7)は溶媒間移行自由エネルギーを用いて式(2-8)のように表すこともできる。

$$\Delta G_{rc} = \Delta G_{tr,R}(rich \rightarrow lean) + \Delta G_{tr,O}(lean \rightarrow rich) \quad (2-8)$$

$\Delta G_{tr,R}(rich \rightarrow lean)$ は、移送溶媒高濃度側から低濃度側への R の溶媒間移行自由エネルギーを指す。 $\Delta G_{tr,O}(lean \rightarrow rich)$ は、移送溶媒低濃度側から高濃度側への O の溶媒間移行自由エネルギーを指す。すなわち、見かけ上、放電反応は系の自由エネルギーの和が小さくなるように酸化体と還元体が居場所（溶媒）を交換する変化として解釈することもできる。

2.2節で述べたように、溶媒組成の違いにより、活物質が異なる溶媒和状態を取り、酸化還元電位に差異が生じるという現象自体は既に明らかになっている¹⁻⁵。この溶媒和自由エネルギーの変化を電気化学的工作に変換し、溶媒の移送というプロセスによって溶媒和自由エネルギーを元の状態に戻すというエネルギー変換の原理が溶媒和差電池の新しい点である。

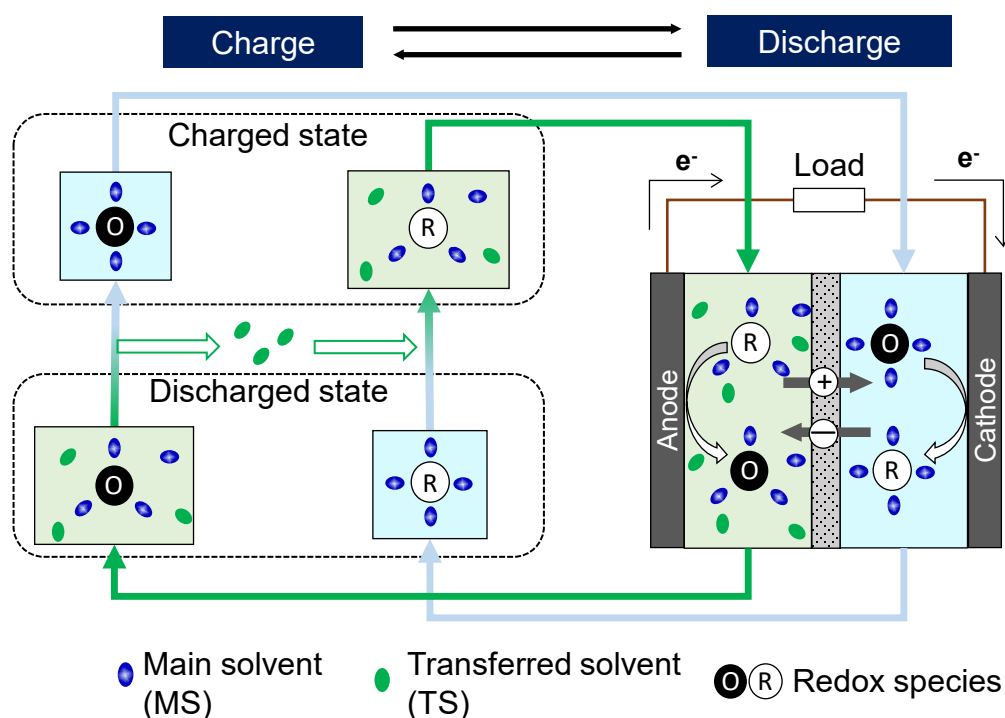


Fig. 2-6. Schematic of the charge-discharge cycle of the solvation difference cell.

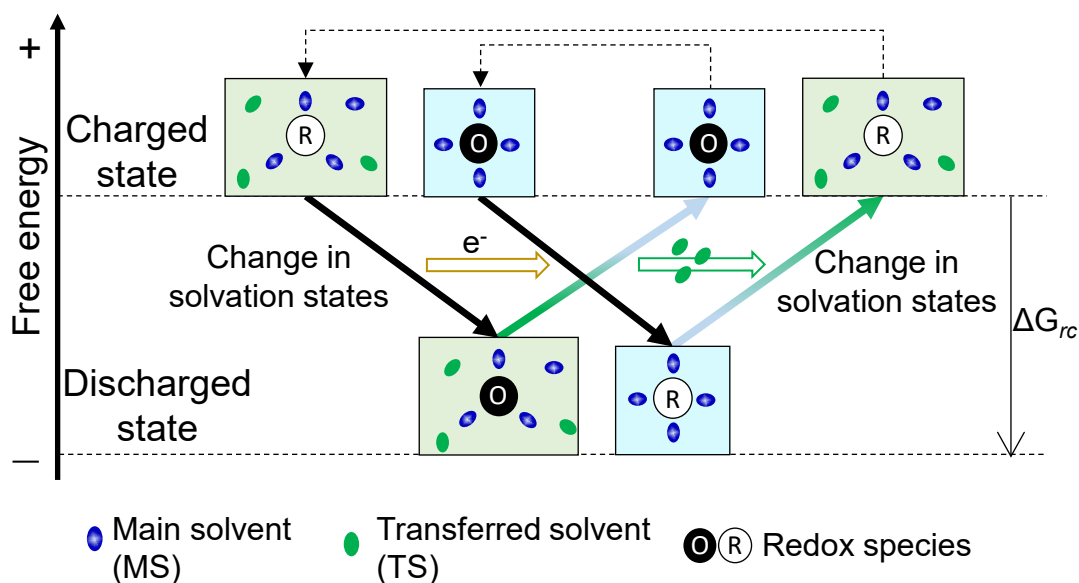


Fig. 2-7. Change in free energy caused by discharge (electrochemical process) and charge (transfer of solvent).

2.5 特長

2.5.1 電解液設計の自由度

活物質、主溶媒、移送溶媒として用いる物質やそれらの組み合わせ方は、原理的には任意である。つまり、電解液設計の自由度は極めて高い。ただし、溶媒和自由エネルギーは活物質と溶媒の組み合わせによって大きく異なる。したがって、充放電の自由エネルギー変化量、すなわち電解液のエネルギー密度は電解液の設計（活物質、主溶媒、移送溶媒の組み合わせ）に依存する。

2.5.2 充電用エネルギーの形態

溶媒和差電池の充電プロセスでは移送溶媒を高濃度側から低濃度側へ移す必要があるが、その手段は熱力学的には任意である。つまり、溶媒和差電池の充電には多様な溶媒分離プロセスを適用することができる。その利点として、溶媒分離プロセスに応じて多様な形態のエネルギーを充電用エネルギーとして利用できる点が挙げられる。想定される溶媒分離プロセスの例を図 2-8、2-9 に示す。

図 2-8 は移送溶媒の気化分離による充電プロセスである。このプロセスを適用するには、移送溶媒の沸点が主溶媒の沸点より十分低い必要がある。電解液を移送溶媒の沸点以上かつ主溶媒の沸点以下の温度に加熱することで、移送溶

媒高濃度側の電解液から移送溶媒を選択的に気化分離することができる。さらに、分離した移送溶媒を凝縮させ、移送溶媒低濃度側の電解液と混合すれば、溶媒和差電池の充電プロセスとして成立する。これは熱エネルギーを利用した充電プロセスであり、1章で述べた熱－電気化学変換の一種と言える。したがって、移送溶媒として沸点が比較的低い物質を選択することで、廃熱、地熱/温泉熱、太陽熱といった低品位熱の有効利用への寄与が期待できる。

図 2-9 は、移送溶媒を選択的に透過する分離膜^{6,7}を用いた充電プロセスである。本プロセスは、移送溶媒の分子サイズが主溶媒よりも小さな系などへの適用が想定される。移送溶媒高濃度側と低濃度側の電解液を分離膜で隔離し、高濃度側を高圧にすることで、移送溶媒を選択的に移すことができる。これは機械エネルギーを用いた充電プロセスであり、風力、小規模水力、波力、潮汐、海流などの機械エネルギーの有効利用への寄与が期待できる。

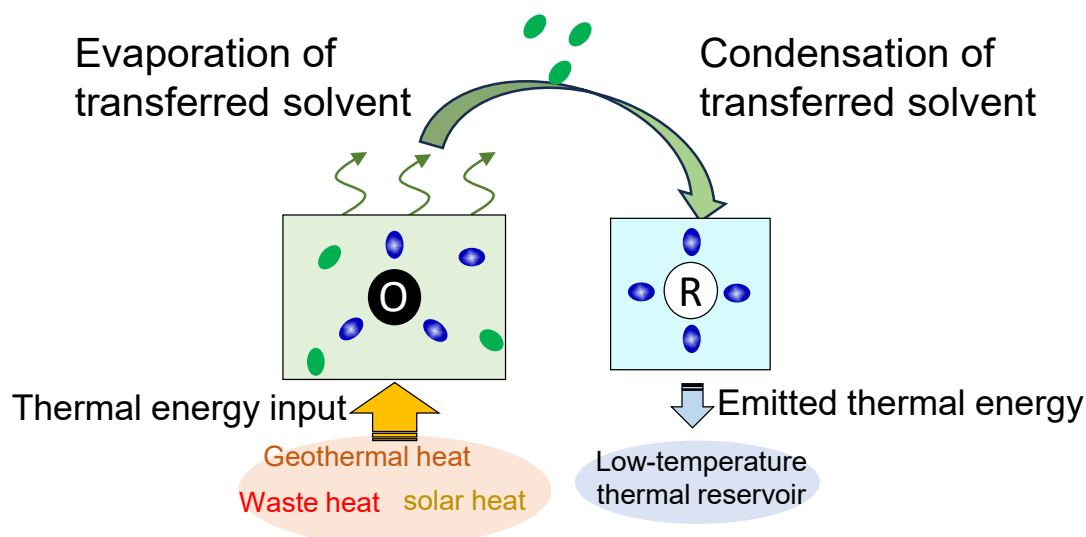
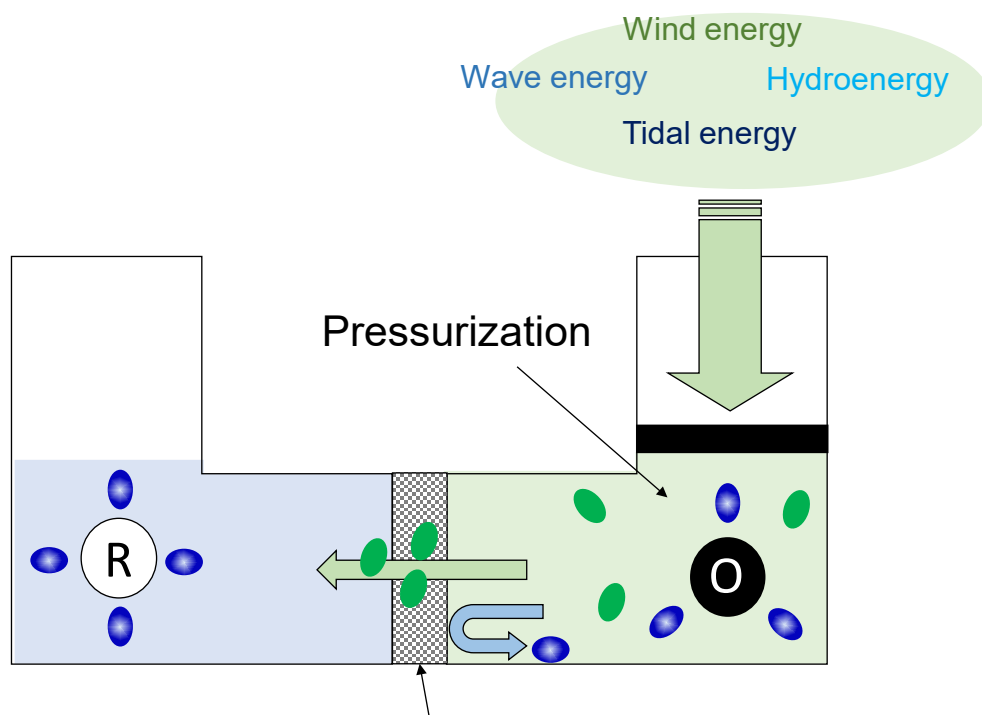


Fig. 2-8. Examples of thermal charging process via evaporation and condensation. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).



Selective separation membrane

Fig. 2-9. Examples of mechanical charging processes using a selective separation membrane. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

2.6 2章の結論

本章では、著者が考案した溶媒和差電池の動作原理と、その動作原理がもたらす特長を示した。

溶媒和差電池は、正極/負極の活物質として同種の酸化還元対を用いる。電解液の溶媒は主溶媒と移送溶媒という 2 つの物質で構成され、正極と負極で移送溶媒の濃度が異なる。移送溶媒の濃度差によって、正極と負極の活物質は異なる溶媒和状態を取るようになり、酸化体と還元体の溶媒和自由エネルギーの和が小さくなるように放電反応が進行する。また、溶媒和差電池は「溶媒の移送」という独自の充電方法を有する。移送溶媒を高濃度側から低濃度側へ移すことで、放電後の負極/正極電解液をそれぞれ反対側の電解液として再生することができる。移送溶媒を移すことで、酸化体と還元体の溶媒和自由エネルギーの和が大きくなる方向に系を再生する。

溶媒和差電池の活物質、主溶媒、移送溶媒として用いる物質やその組み合わせは原理的には任意であり、電解液の設計の自由度は極めて高い。また、充電時における溶媒の移送方法は熱力学的には任意であり、多様な溶媒分離プロセスを応用することができる。したがって、選択する溶媒分離プロセスに応じて、

熱エネルギーや機械エネルギーといった多様な形態のエネルギーを充電用エネルギーとして活用することができる。

参考文献

1. Marcus, Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 1 Gibbs free energies of transfer to nonaqueous solvents. *Int. Union Pure Appl. Chem.* **55**, 977–1021 (1983).
2. Marcus, Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents Part 3: Standard potentials of selected electrodes. *Int. Union of Pure Appl. Chem.* **57**, 1129–1132 (1985).
3. Sahami, S. & Weaver, M. J. Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples_Part I. Couples containing aromatic ligands. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **122**, 155–170 (1981).
4. Sahami, S. & Weaver, M. J. Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples_Part II. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **122**, 171–181 (1981).
5. Marcus, Y. Thermodynamic Functions of Transfer of Single Ions from Water to Non-aqueous and Mixed Solvents (Based on an Extrathermodynamic Assumption): Part 5 GIBBS ENERGIES OF TRANSFER INTO AQUEOUS ALCOHOLS. *Int. Union Pure Appl. Chem.* **62**, 899–940 (1990).
6. Marchetti, P., Jimenez Solomon, M. F., Szekely, G. & Livingston, A. G. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review. *Chemical Reviews* **114**, 10735–10806 (2014).
7. Liu, C., Dong, G., Tsuru, T. & Matsuyama, H. Organic solvent reverse osmosis membranes for organic liquid mixture separation: A review. *Journal of Membrane Science* **620**, 118882 (2021).

3. 溶媒和差電池の動作原理の実験的実証

3.1 はじめに

2 章では、著者が考案した溶媒和差電池の充放電の動作原理と特長を示した。本章では、溶媒和差電池の動作原理を実験的に実証することを目的とした研究について述べる。

3.1.1 起電力発現の実証

2 章では、溶媒和差電池の起電力の発現メカニズムについて述べた。溶媒和差電池は正極/負極で同種の活物質を用いるが、正極/負極間の移送溶媒濃度差による溶媒和状態の違いが電位差を生み、その電位差が起電力となる。そこで 2 節では、同種の活物質であっても移送溶媒の濃度差によって電位差が生まれることを実験的に示した結果について述べる。

3.1.2 充放電プロセスの実証

実際に溶媒和差電池を試作し、3.1.1 で観測された電位差に相当する起電力が得られること、安定した放電が可能であること（安定して電気エネルギーを取り出すことが可能であること）を実験的に示した結果について述べる。また、放電後の電解液に対して、2 章で述べた「溶媒の移送」による充電プロセスを実施し、実際に充電が可能であることを実験的に示した結果について述べる。

3.2 起電力の測定

3.2.1 実験方法

図 3-1 に実験の概要を示す。一種の溶媒からなる同組成の電解液をガラスフィルタで仕切られた H 型セルの両室に配置し、両室に電極を挿入した。この時、両室に電位差はほぼ存在しない。その後、一方の電解液に異種溶媒を添加し、両室の電位差を測定することで、異種溶媒の添加による電位変化量を測定した。測定に用いた H 型セルとガラスフィルタの写真をそれぞれ図 3-2、3-3 に示す。両室の電極にはグラッシーカーボンの直径 3 mm のディスク電極を用いた。電位の測定にはポテンショガルバナスタット (SP-50、BioLogic 社製) を用いた。

電解液の組成を表 3-1 に示す。最初に配置する電解液の溶媒（図 2-1 の主溶媒に対応する溶媒）を水、添加する異種溶媒（図 2-1 の移送溶媒に対応する溶媒）をアセトンとした。また、対照実験として、アセトンの代わりに同体積の水を添加した場合の電位変化量も測定した。活物質は、フェロ/フェリシアニド

($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$)、鉄イオン ($\text{Fe}^{2+/3+}$) の 2 条件とし、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ はアンモニウム塩、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ は塩化物を用いた。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ のアンモニウム塩は、文献¹を参考に、陽イオン交換樹脂を用いて、フェロシアン化カリウム ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) / フェリシアン化カリウム ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) のカリウムイオン (K^+) をアンモニウムイオン (NH_4^+) に置換することで合成した。まず、陽イオン交換樹脂 (DOWEX MONOSPHERE 650C (H), Dow Chemical Company) をカラムに充填し、純水で洗浄した後、10%アンモニア水を通液し、樹脂の水素イオン (H^+) を NH_4^+ に置換した。そして、アンモニア水が残留したカラムを純水で洗浄した後、陽イオン置換後の樹脂に $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液または $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液を通液することで、陽イオンが NH_4^+ に置換された水溶液を得た。陽イオン交換中の様子を図 3-4 に示す。本実験に用いる際には、陽イオン交換後の $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液と $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液を混合したり純水で希釈したりすることで、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度を調整してから用いた。

陽イオン置換後の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の濃度は、カラム注入前と比較して低下しているため、クロノクーロメトリーによって濃度を定量してから電解液調製に用いた。作用極、対極、参照電極をそれぞれグラッシーカーボンのディスク電極 (直径 3 mm)、白金のスパイラル電極、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 電極 (飽和 KCl) とした。小型セルに充填した電解液へ各電極を挿入し、ポテンショガルバナスタット (SP-50、BioLogic 社製) で電位ステップ ($E_0 \rightarrow E_1$) を与えた時の電流値 (電気量の時間推移) の応答から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の濃度を定量した。クロノクーロメトリーによる定量のイメージを図 3-5、測定に用いた小型セルを図 3-6、電位ステップ条件を表 3-2 に示す。

なお、本実験で用いる試薬は全て和光純薬工業から調達した。

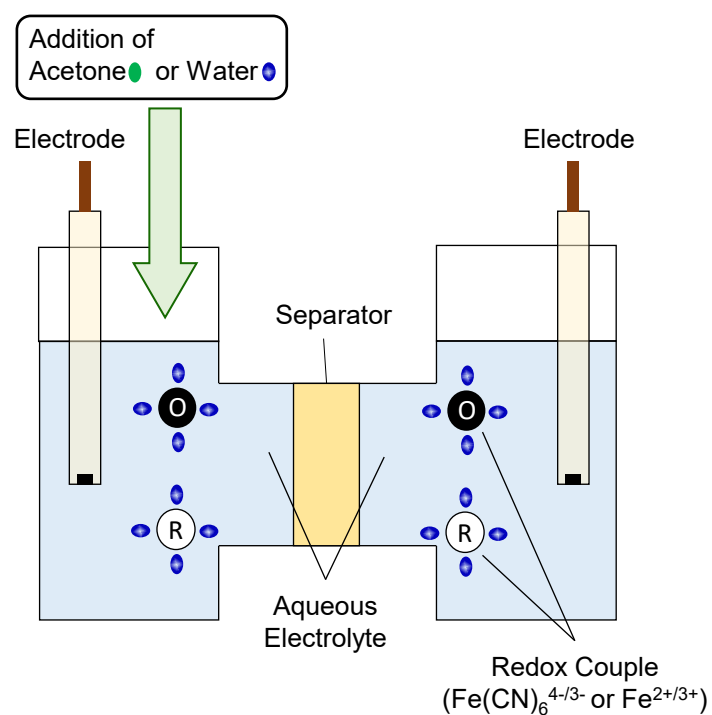


Fig. 3-1. Cell schematic for the measurement of the redox potential. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

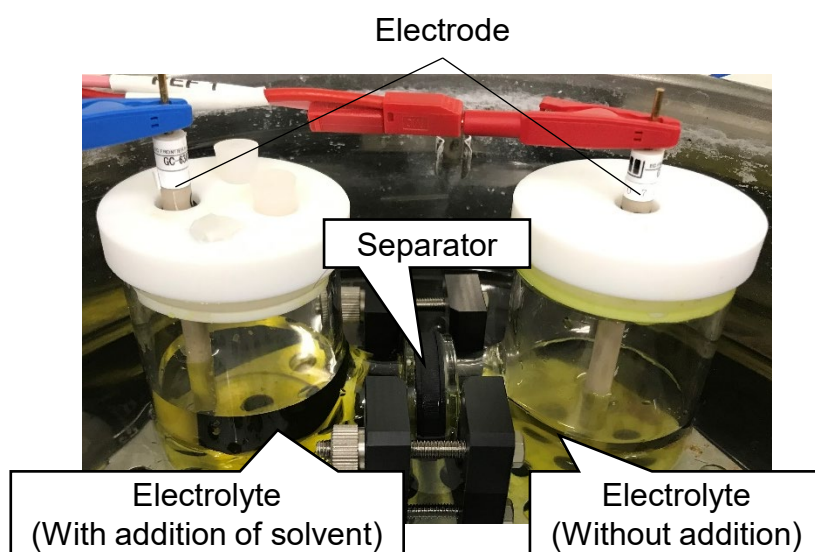


Fig. 3-2. H-shaped cell for the measurement of the redox potential.



Fig. 3-3. Glass filter installed in the H-shaped cell.

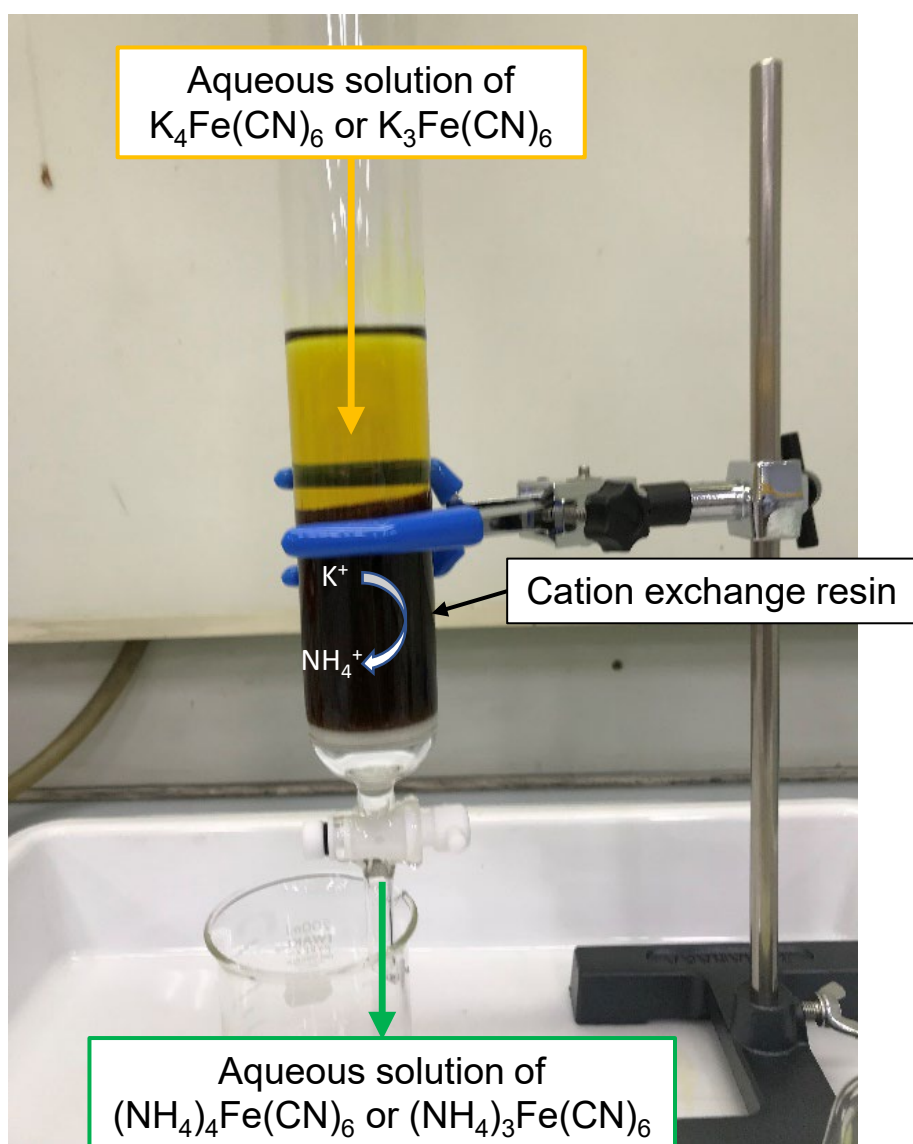


Fig. 3-4. Column for the cation exchange process.

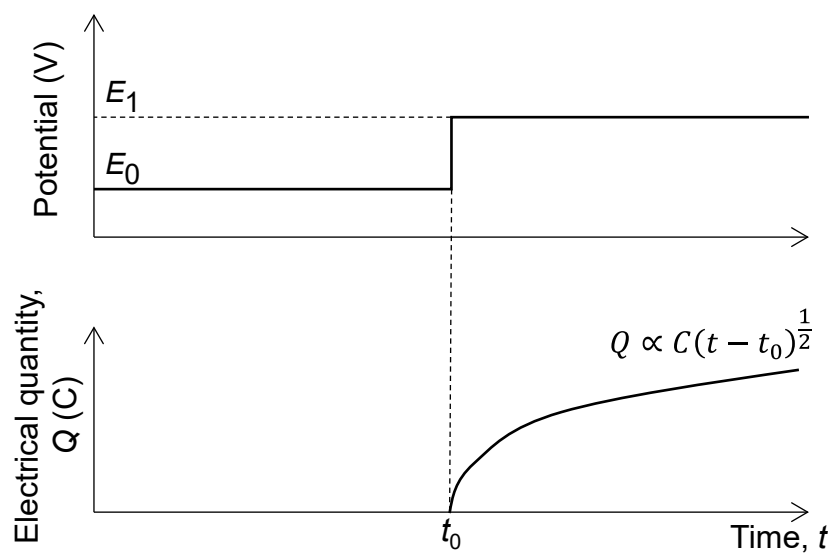


Fig. 3-5. Quantification of the concentration (C) of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ by chrono-coulometry.



Fig. 3-6. Cell for chrono-coulometry.

Table 3-1. Components of the electrolytes. The concentrations of the redox couples are values before the addition of solvents (acetone or water).

Main solvent	• Water
Transferred solvent	• Acetone • Water
Redox couple	• 0.05 mol L ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-} (NH ₄ ⁺ salt) • 0.05 mol L ⁻¹ Fe ^{2+/3+} (Cl ⁻ salt)

Table 3-2. Potential step condition for chrono-coulometry.

	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻
Potential (<i>E</i> ₁)	+0.5 V vs Ag AgCl (sat. KCl)	0.0 V vs Ag AgCl(sat. KCl)

3.2.2 実験結果と考察

電位変化量の測定結果を図 3-7 に示す。[Fe(CN)₆]^{4-/3-}を活物質とした電解液では、アセトンを添加することで卑に大きな電位変化が見られた。一方で、水を添加した時には電位変化が見られなかった。最初に配置された電解液の溶媒は水であり、水の添加は単に電解液を希釈するだけの操作となる。一方で、アセトンの添加は両室の電解液の溶媒組成に差異をもたらす。この溶媒組成の差異が[Fe(CN)₆]^{4-/3-}の溶媒和自由エネルギーに影響を及ぼし、それに伴い電位が変化したと考えられる（図 3-8）。電位変化量はアセトンの添加量が増加するにつれて増大し、元の電解液に対して 0.77 の体積のアセトン添加時には-0.13V の電位変化量が見られた。図 3-9 に、[Fe(CN)₆]^{4-/3-}濃度を変えて電位変化量を測定した結果を示す。[Fe(CN)₆]^{4-/3-}濃度を変えた場合でも、概ね同様の傾向が得られている。以上の現象を溶媒和差電池に当てはめると、主溶媒として水、移送溶媒としてアセトンを用いることで、アセトンの濃度差が[Fe(CN)₆]^{4-/3-}の溶媒和状態の違いをもたらし、図 3-7、図 3-9 の電位変化量に相当する起電力が発現すると言える。

一方で、図 3-7 に示すように、Fe^{2+/3+}を活物質とした電解液では、アセトン添加した場合、水を添加した場合のいずれにおいても電位変化量はごく僅かであった。一般に、溶媒和自由エネルギーと溶媒組成の関係はイオンによって異なる²⁻⁶。したがって、移送溶媒の添加による電位変化量（溶媒和差電池の起電力）は、活物質、主溶媒、移送溶媒の組み合わせに大きく依存すると言える。

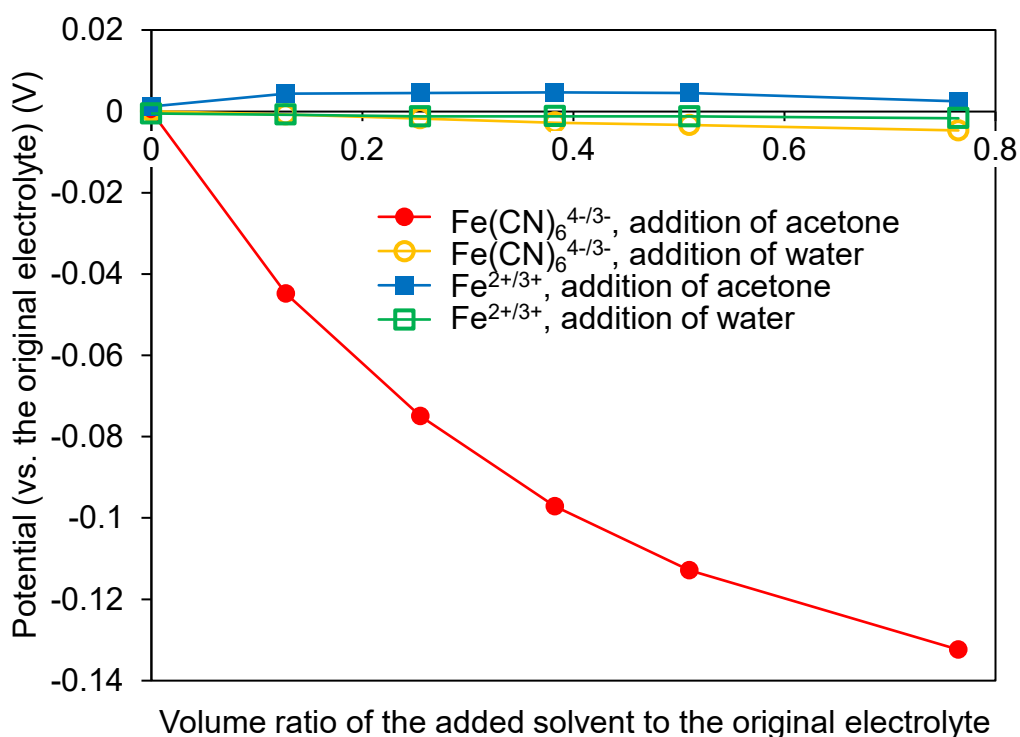


Fig. 3-7. Change in the redox potentials of $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-/3-}$ or $\text{Fe}^{2+/3+}$ caused by the addition of solvents (acetone or water). Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

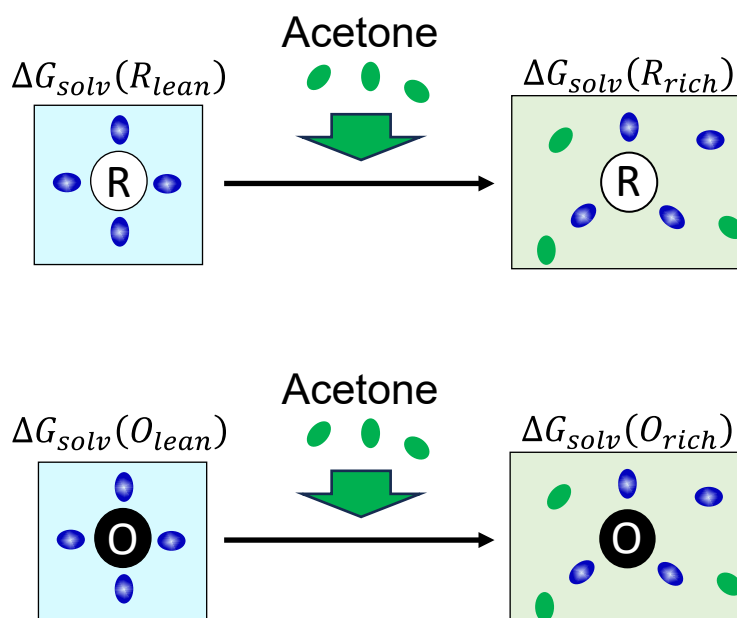


Fig. 3-8. Change in the solvation states caused by the addition of acetone. Note that the images do not represent accurate solvation structures.

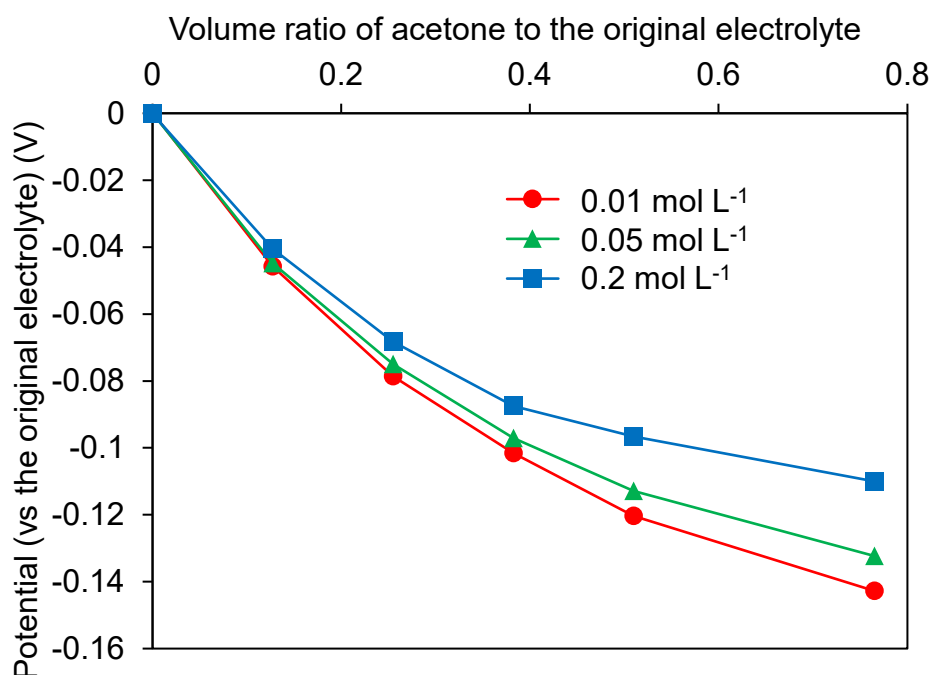


Fig. 3-9. Change in the redox potentials of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ observed following the addition of acetone. The concentrations of the redox couples are values before the addition of solvents (acetone or water). Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

3.3 充放電の実証

3.3.1 実験方法

充放電の実証に用いた電解液の組成を表 3-3 に示す。3.2 節の実験結果を基に、活物質として $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ （対イオン： NH_4^+ ）、主溶媒として水、移送溶媒としてアセトンを選定した。なお、図 3-7 に示したように、アセトンの濃度が増加するにつれて電位が卑にシフトすることから、アセトン高濃度側の電解液が負極電解液となる。また、表 3-3 に示した活物質濃度は正極電解液での数値であり、アセトンを添加している負極電解液では活物質濃度が相対的に低くなっている。

放電試験の概要を図 3-10 に示す。放電用のセルとして、電解液を外部から供給するフローセルを用いた。フローセルの構成を図 3-11 に示す。正極側/負極側ともに、 5cm^2 のカーボンペーパー（38AA、SGL Group）を電極材料として用いた。セパレータとして、陽イオン交換膜（SELEMION™ CMVN、AGC Group）を用いた。したがって、膜内では NH_4^+ がキャリアイオンとしての役割を担うことになる。流路プレートはグラファイトであり、電解液の流路は蛇行形状である。集電体として、金をコーティングした銅板を用いた。これらの部材を図 3-

11 に示すように重ねて、エンドプレートで挟んでボルトで締め付けることでセルを組み立てた。実験に用いたフローセルを図 3-12、カーボンペーパー電極を図 3-13、陽イオン交換膜を図 3-14、ガスケット（厚さ 0.2 mm）を図 3-15、電解液流路を図 3-16 に示す。

本実験では、 80 A m^{-2} の定電流条件で放電電圧が 10 mV 未満になるまで放電を行った。放電中の電解液の送液は、内径 3 mm–外径 5 mm のシリコンチューブとペリスタルティックポンプ（SJ-1211II-H、アトー株式会社）を用いて行い、流量は 13 ml min^{-1} に設定した。

Table 3-3. Components of the electrolytes used in the charge/discharge test. The concentration of the redox couple is for the catholyte, whereas those in the anolyte are lower due to the addition of TS.

Main solvent (MS)	Water	
Transferred solvent (TS)	Acetone	
Molar ratio of TS in solvent	Anolyte	Catholyte
	0.11	0
Redox couple	$0.2 \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-} (\text{NH}_4^+ \text{ salt})$	

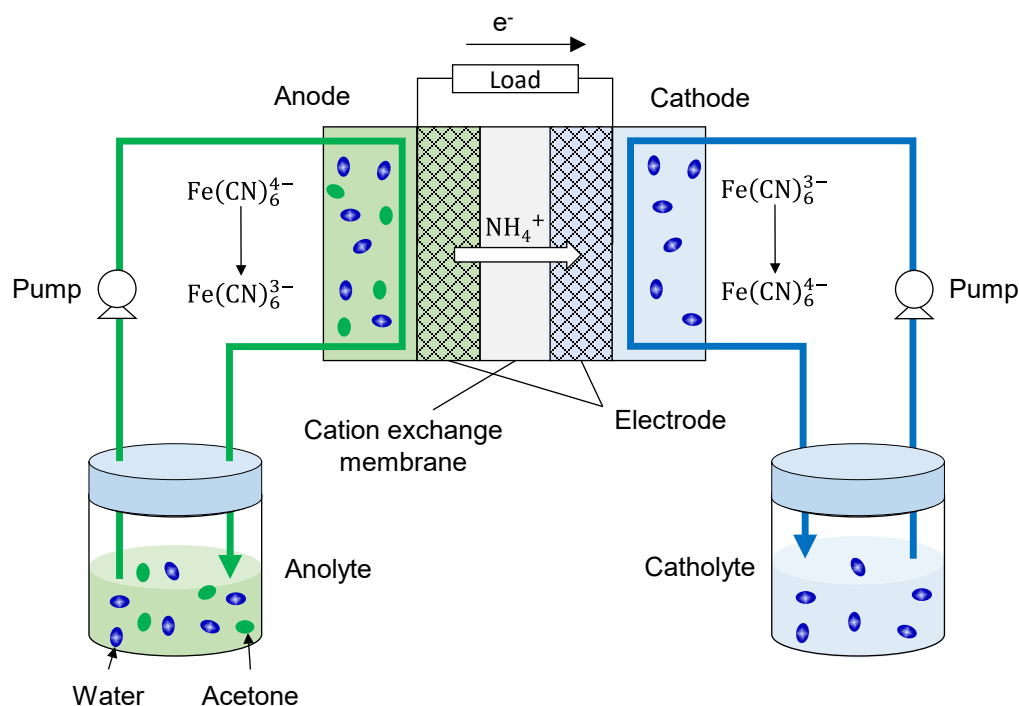


Fig. 3-10. Schematic of the flow cell system used for the discharge test. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

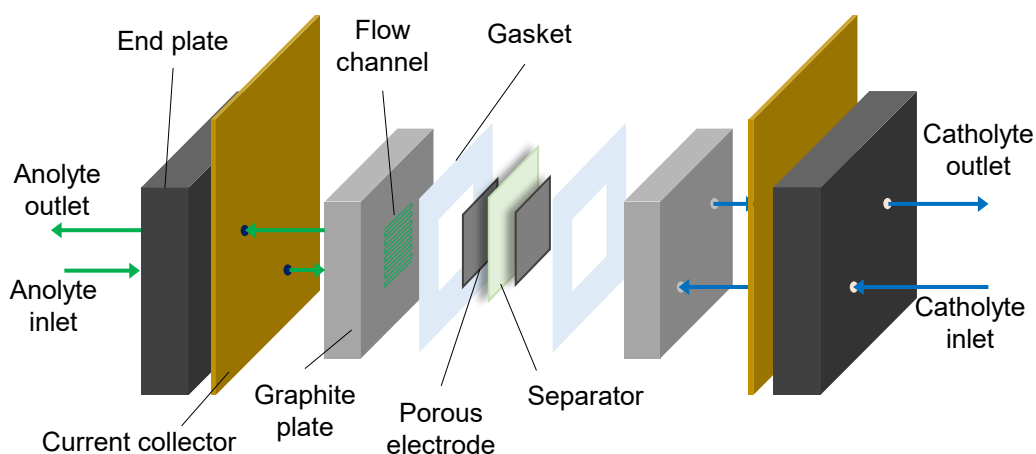


Fig. 3-11. Structure of the flow-type cell used for the discharge test. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

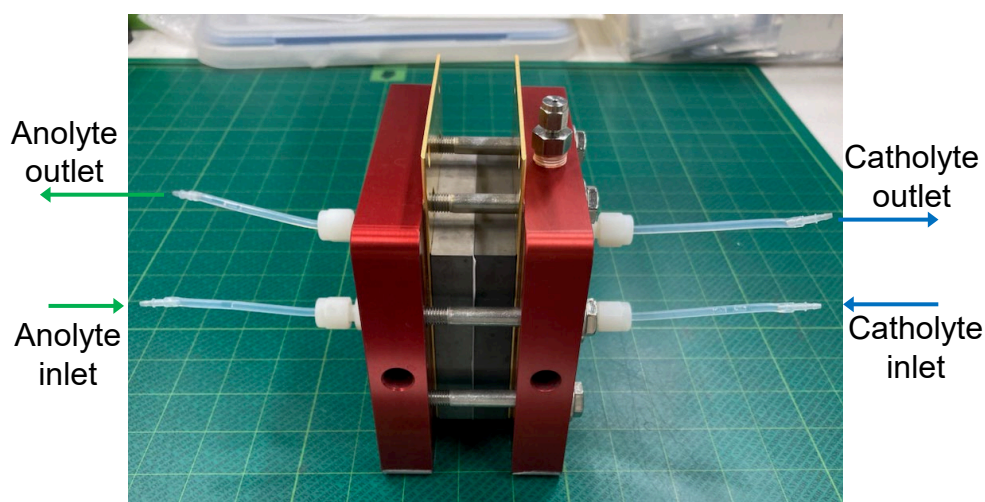


Fig. 3-12. Flow cell used for the discharge test.

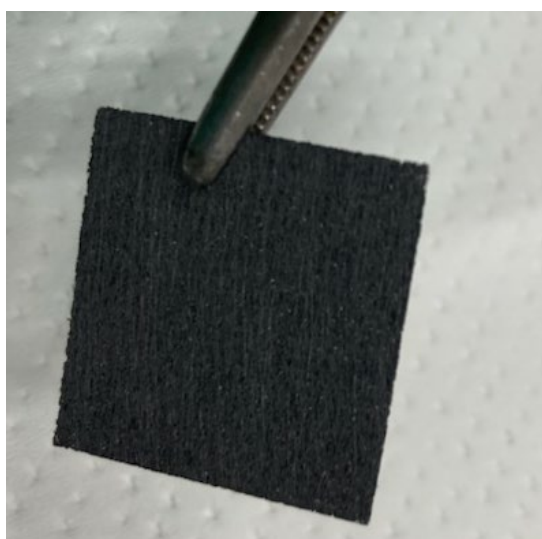


Fig. 3-13. Carbon paper electrode used for the discharge test.



Fig. 3-14. Cation exchange membrane used for the discharge test.

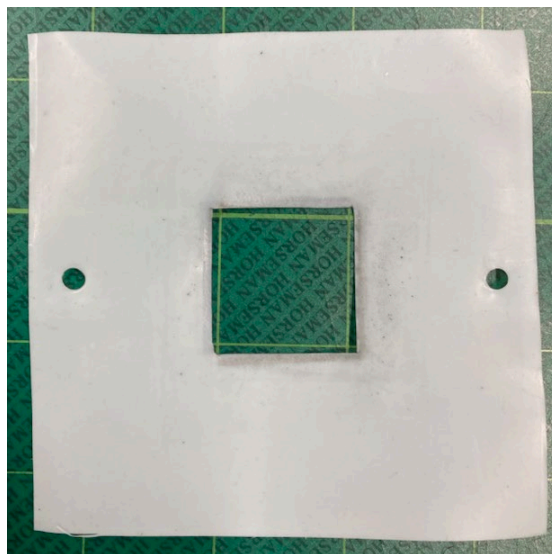


Fig. 3-15. PTFE gasket used for the discharge test.

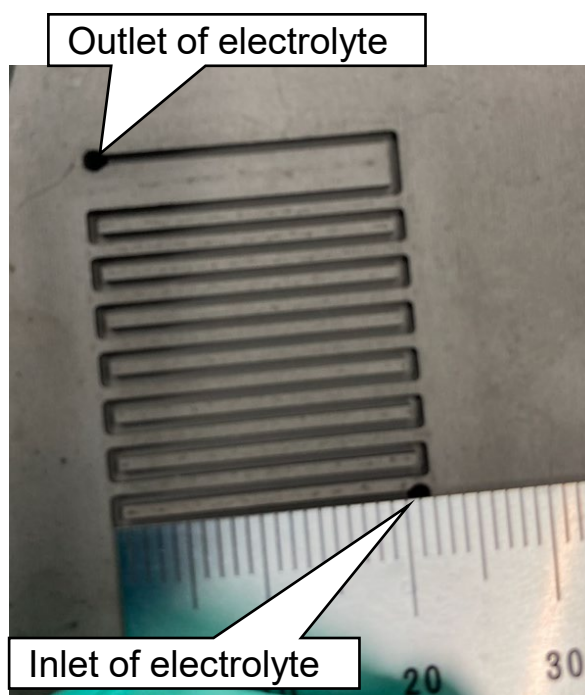


Fig. 3-16. Flow channel of the flow cell.

図 3-17 に充電試験の概要を示す。2 章において、溶媒和差電池は多様な形態のエネルギーを使って充電できることを述べたが、本実験では熱エネルギーを使用して移送溶媒を気化分離する充電プロセスを用いた。移送溶媒であるアセトンの沸点は 56℃（1 気圧）であり、主溶媒である水の沸点（100℃、1 気圧）よりも十分低い。したがって、放電後の負極電解液（アセトン高濃度側）をアセトンの沸点以上、水の沸点未満に加熱することで、アセトンを選択的に分離することができる。本実験では、アセトンを気化させる時の加熱温度を 70℃とした。気化したアセトンを、PFA チューブを通じて放電後の正極電解液（アセトン低濃度側、室温）に移送し、凝縮・混合した。また、PFA チューブとは別にシリコンチューブの流路を設けてペリスタルティックポンプを使用することで、PFA チューブ内で空冷されて凝縮したアセトンの輸送を促進した。アセトンの気化分離による充電の様子を図 3-18 に示す。

以上のプロセスにより、放電後の負極電解液を正極電解液として再生、放電後の正極電解液を負極電解液として再生した後、1 回目と同じ条件で再度放電を行った。

なお、本実験で用いる試薬は全て和光純薬工業から調達した。

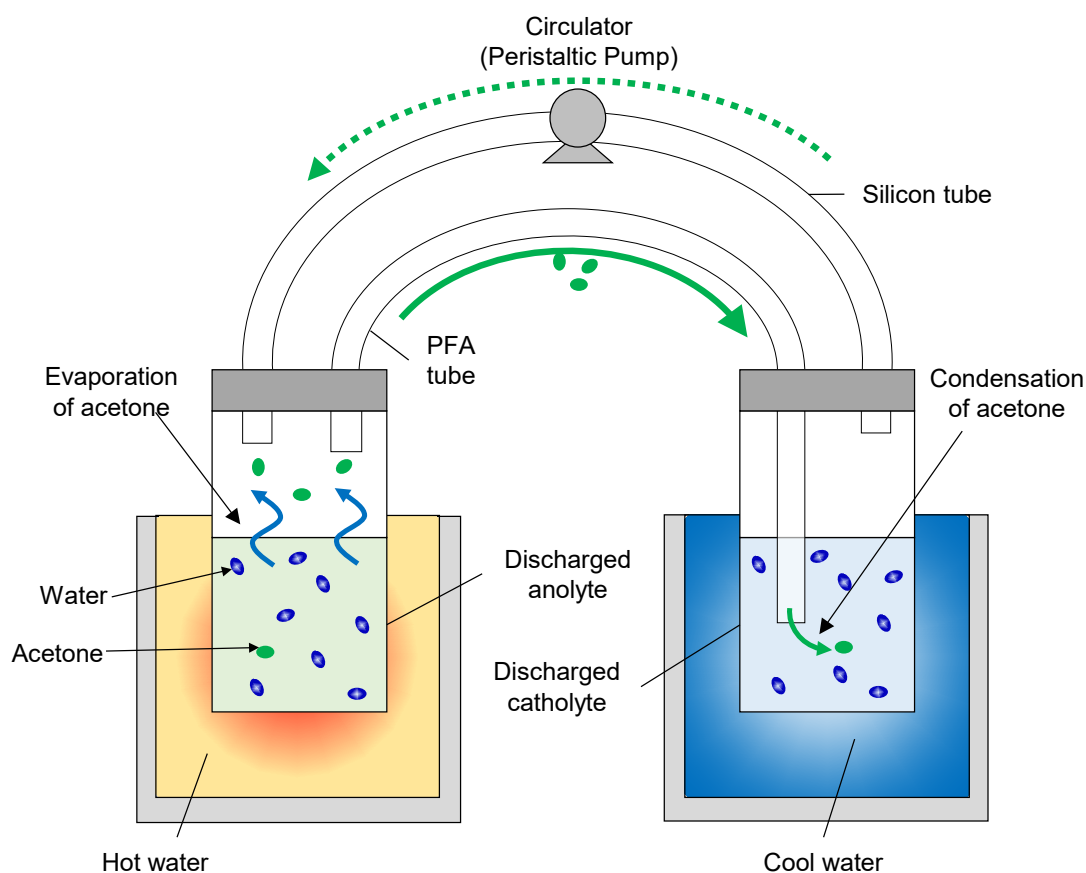


Fig. 3-17. Experimental setup for the demonstration of the charge process based on evaporation and condensation of acetone. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

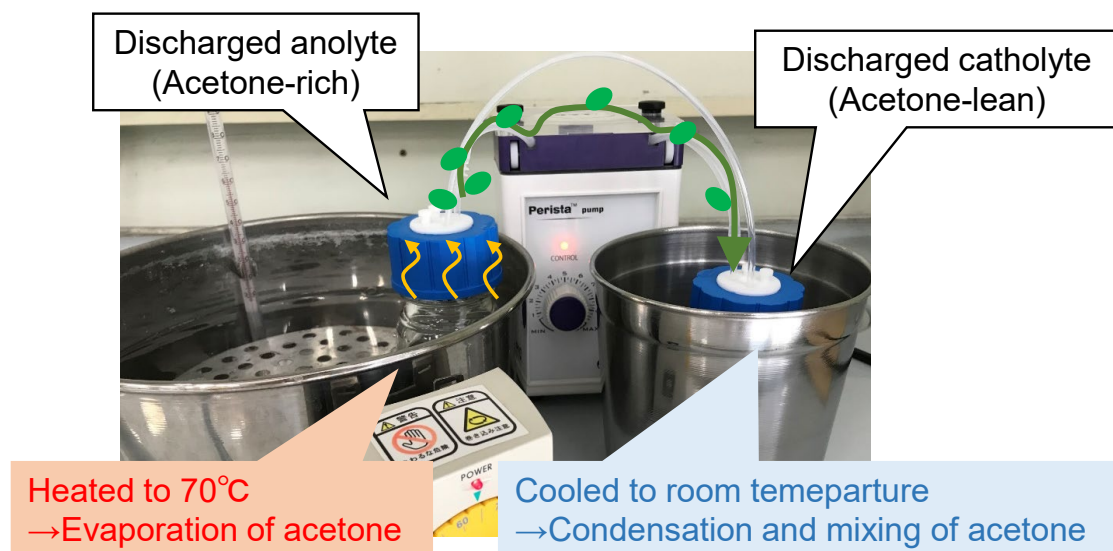


Fig. 3-18. Charge process based on evaporation and condensation of acetone.

3.3.2 実験結果と考察

図 3-19 に充放電試験の結果を示す。アセトン濃度の違いによって開回路電圧 (OCV) 103 mV が得られた。図 3-20 に、図 3-9 のグラフから推定される負極電解液と正極電解液の電位差を示す。負極電解液と正極電解液の電位差は 97 mV と推定され、フローセルの OCV と概ね一致していることから、図 3-7、3-9 で見られたアセトンの添加による電位変化がフローセルの起電力に表われていることが分かる。活物質の消費による緩やかに低下する正常かつ安定した挙動が見られ、フローセルによる放電が可能 (電気エネルギーを取り出すことが可能) であることが分かった。さらに、放電反応が十分進行して放電電圧が 10 mV まで低下した後、気化・凝縮プロセスによってアセトンを移送することで電圧が回復し、1 回目の放電と同じく安定した放電挙動が見られた。以上の通り、溶媒和差電池の充放電の動作原理を実験的に実証することに成功した。

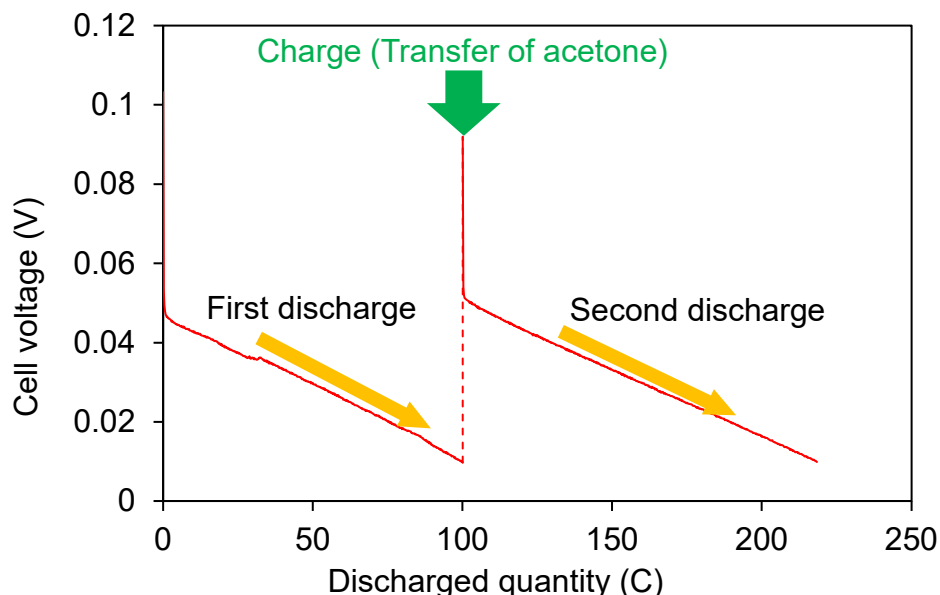


Fig. 3-19. Demonstration of discharging and charging via evaporation and condensation of acetone. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

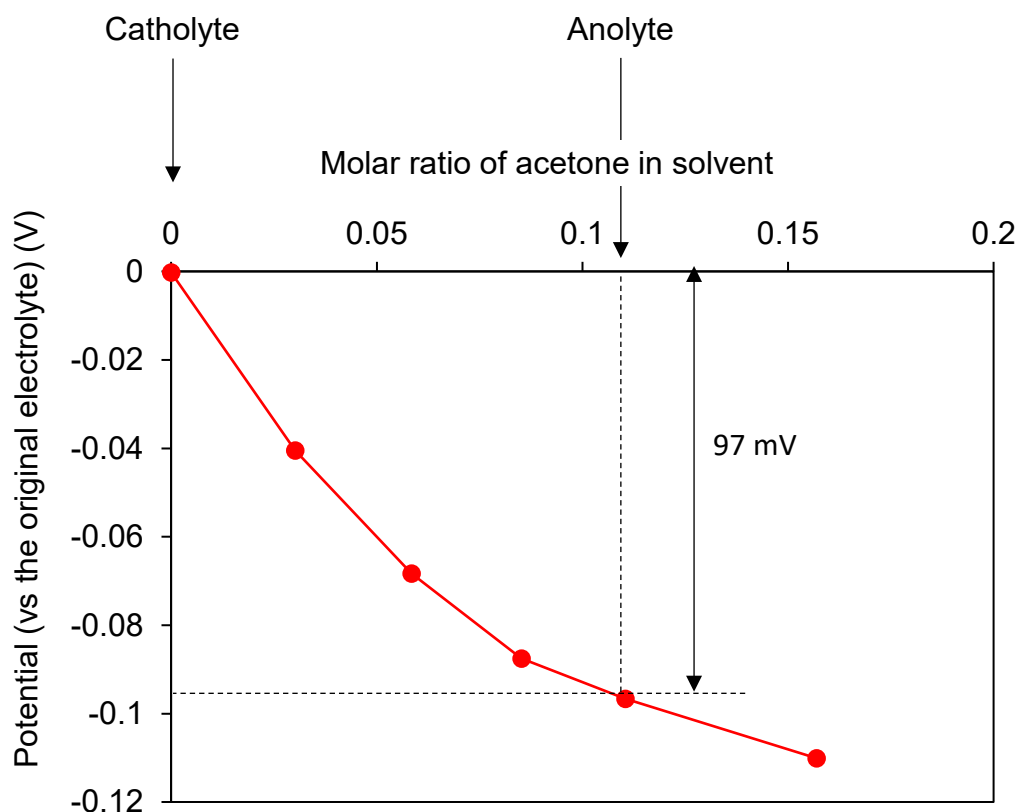


Fig. 3-20. Potential difference between the anolyte and catholyte estimated from Fig. 3-9.

3.4 高起電力な電池系の設計

3.4.1 溶媒和差電池における高起電力化の考え方

起電力は電池の性能を大きく左右する。一般的な化学電池の場合、起電力は2種の活物質の酸化還元電位で決まる。一方で、溶媒和差電池の正極/負極活物質は同種の物質であり、起電力は3.2節で述べた通り活物質、主溶媒、移送溶媒の組み合わせ方によって決まる。そのため、溶媒和差電池において高起電力な系を実現するには、一般的な化学電池と全く異なる考え方での電解液設計が求められる。

3.4.2 高起電力化に向けた方針

本研究では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ を活物質とした系を対象として、溶媒の電子受容性に着目した起電力向上方策について検討した。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の酸化還元電位は、溶媒の電子受容性に大きく依存することが報告されている⁷⁻¹⁰。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の酸化還元電位と溶媒の電子受容性の関係について、模式図を図3-21に示す。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ は負の電荷を有しており、電荷が大きな $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が電子受容性の強い溶媒とより強く相互作用する。これにより、溶媒の電子受容性が強いほど $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元電位が貴にシフトする傾向にある。この性質は混合溶媒中においても当てはまる。例えば、アセトニトリルと水の混合溶媒において、電子受容性の大きな水の混合比が増加するにつれて、酸化還元電位は貴にシフトする⁹。

この性質を踏まえて、図 3-22 に示すような起電力向上方策を考案した。電子受容性に大きな差異がある物質を主溶媒と移送溶媒として選択する。図 3-22 の例では、主溶媒として電子受容性が弱い物質、移送溶媒として電子受容性が強い物質を選択している。移送溶媒が低濃度側の電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元電位が卑側であるのに対して、移送溶媒が高濃度側の電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元電位が大きく貴にシフトする。これにより高起電力化を狙うことを本節で提案する。

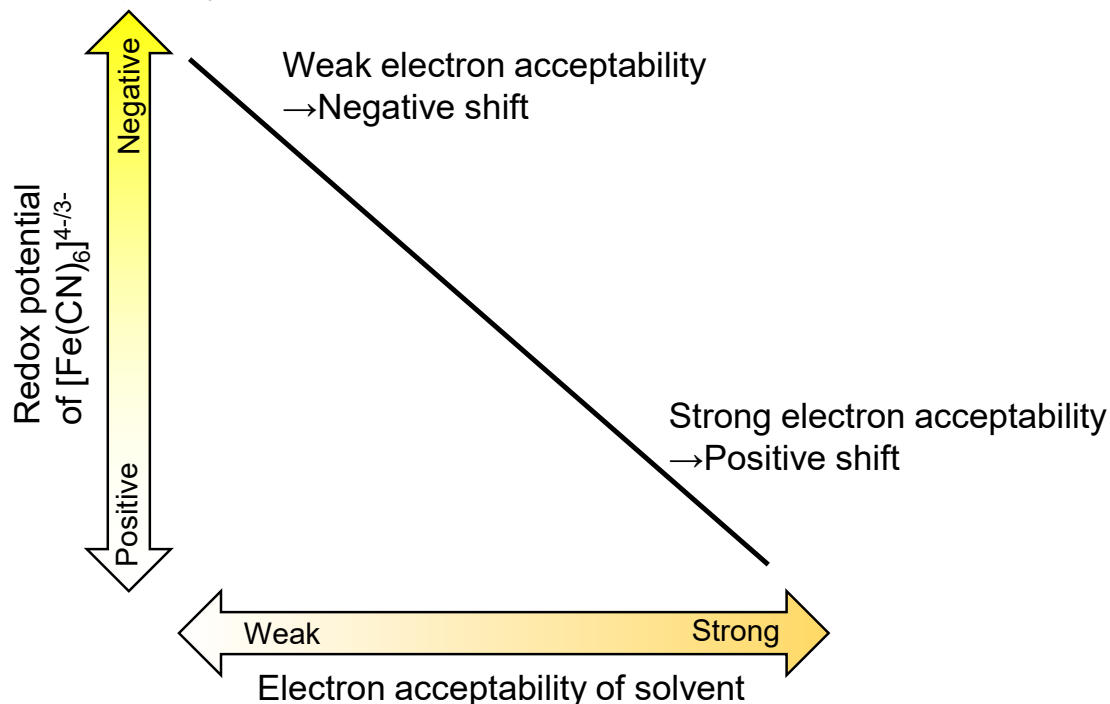


Fig. 3-21. Relationship between the redox potential of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ and electron acceptability of solvent.

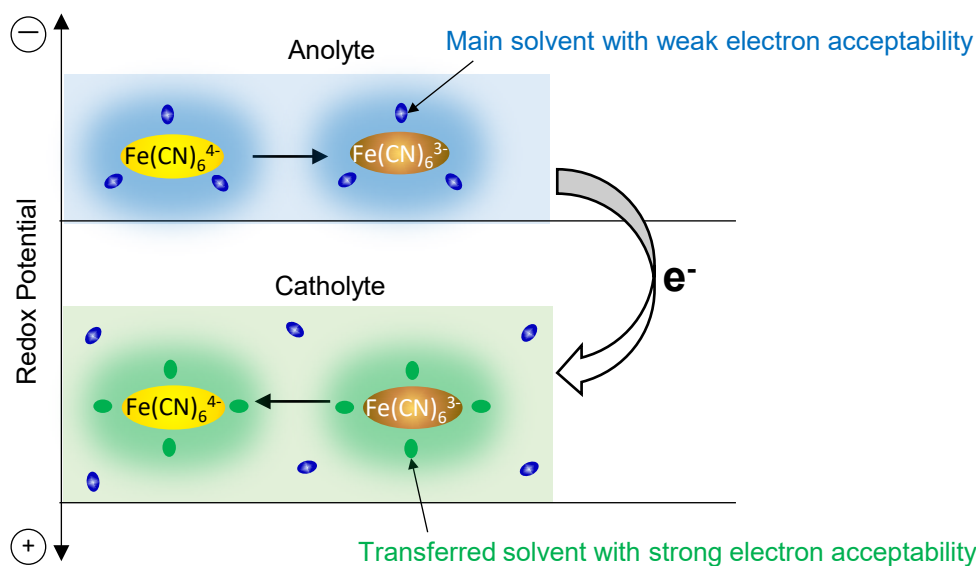


Fig. 3-22. Electrolyte schematic describing the strategy for improvement of the cell voltage.

3.4.3 実験方法

3.4.2 で述べた方針の妥当性を検証するために、移送溶媒を電子受容性が強い水に固定し、主溶媒の電子受容性が起電力に及ぼす影響を評価した。電解液の組成を表 3-4 に示す。アクセプタ数 (Acceptor number) は溶媒の電子受容性の指標であり、数値が大きいほど電子受容性が強い⁷。そこで、アクセプタ数が異なるエタノール (EtOH)、イソプロパノール (IPA)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF) を主溶媒として用いた。水は大半の有機溶媒よりも大きなアクセプタ数を有しており、本実験で用いた主溶媒のアクセプタ数は水よりも小さい⁷。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の対イオンは、有機溶媒である主溶媒への溶解性を高めるため、有機イオンであるテトラエチルアンモニウムイオン (TEA^+) とした²⁵。さらに、支持電解質としてテトラエチルアンモニウムブロミド (TEABr) を用いた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の対イオンを TEA^+ に置換する手順は、3.2.1 で述べたアンモニウムイオンへの置換と概ね同じだが、ここでは陽イオン交換樹脂の水素イオンを置換するために 10% アンモニア水ではなく 20% 水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液を用いた。

起電力の測定には、3.2.1 と同じ H 型セル、電極、ポテンショガルバナスタットを用いた。本実験では、移送溶媒低濃度側では移送溶媒の物質質量比を 0.1 に固定し、高濃度側での物質質量比を 0.3、0.5、0.8 として、H 型セルの OCV を測定した。

なお、本実験で用いる試薬は全て和光純薬工業から調達した。

Table 3-4. Components of the electrolytes used for demonstration of the strategy to improve the cell voltage. The concentrations of the redox couple and supporting electrolyte are for the anolyte, whereas those in the catholyte are lower due to the addition of the transferred solvent (TS).

Main solvent (MS) [Acceptor number]	<ul style="list-style-type: none"> • EtOH [37.1]⁷ • IPA [33.5]⁷ • DMSO [19.3]⁷ • DMF [16.0]⁷ 	
Transferred solvent (TS) [Acceptor number]	Water [54.8] ⁷	
Molar ratio of TS in solvent	Anolyte	Catholyte
	0.1	<ul style="list-style-type: none"> • 0.3 • 0.5 • 0.8
Redox couple	0.0025 mol L ⁻¹ [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-} (TEA ⁺ salt)	
Supporting Electrolyte	0.05 mol L ⁻¹ TEABr	

3.4.4 実験結果と考察

水を移送溶媒とした系において、主溶媒の電子受容性が起電力に及ぼす影響を図 3-23 に示す。縦軸は起電力であり、横軸は主溶媒と移送溶媒のアクセプタ数の差の絶対値である。主溶媒の種類にかかわらず、移送溶媒高濃度側で移送溶媒の物質質量比が増加するにつれて起電力は増大したが、主溶媒と移送溶媒のアクセプタ数の差が大きい組み合わせで特に高い起電力が得られており、3.4.2 で提案した方針と一致する傾向が見られた。本実験では、主溶媒が DMSO、移送溶媒高濃度側における移送溶媒の物質質量比が 0.8 の時に、最も高い起電力 (0.63V) が得られた。主溶媒のアクセプタ数が小さい場合、移送溶媒低濃度側における [Fe(CN)₆]^{4-/3-} の酸化還元電位が特に低くなり、移送溶媒高濃度側でアクセプタ数が大きな水が豊富に存在することで酸化還元電位は貴に大きくシフトする。これにより、主溶媒のアクセプタ数が小さな系で高い起電力が得られたものと考えられる。

図 3-23 では、主溶媒と移送溶媒のアクセプタ数の差と起電力の実験的關係を直線で近似しているが、本研究では起電力を物理化学的モデルで表現できる段階には至っていない。図 3-23 では溶媒の電子受容性に着目しているが、主溶媒として DMSO を用いた場合、DMF を用いた場合に見られるように、単調増加の關係から逸脱する実験結果も見られる。この原因の 1 つとして、活物質の溶媒和状態が溶媒の電子受容性だけでなく溶媒分子の構造（立体障害）など複数の因子が絡んでいることが考えられる。2.5.1 で述べたように、溶媒和差電池の

電解液設計の自由度は極めて高く、実験による網羅的な探索は困難である。起電力をどのようにモデル化するかは体系的な電解液設計指針を構築するうえで重要となる研究課題である。

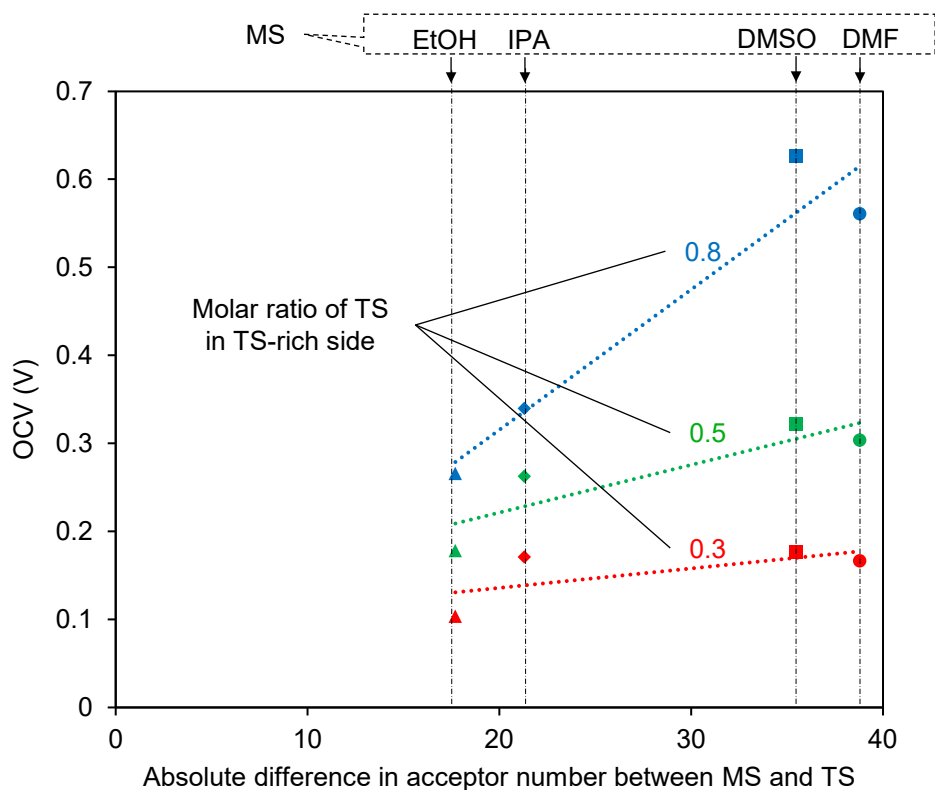


Fig. 3-23. Relationship of the OCV to the absolute differences in acceptor number between the main solvent (MS) and transferred solvent (TS). Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

3.5 従来の電池との比較

以上の実験結果を踏まえて、溶媒和差電池、一般的な化学電池、濃淡電池の充放電原理の特徴を表 3-5 の通り比較した。2 章で述べたように、一般的な化学電池は、2 つの異なる酸化還元対の標準電極電位の差異が駆動力となり放電反応が進む。濃淡電池は、正極－負極間における活物質や支持電解質の活量の差異が駆動力となる¹¹⁻¹⁴。一方で溶媒和差電池は、正極－負極間の溶媒和状態の差異が駆動力になる。充電に着目すると、一般的な化学電池は放電と逆向きの酸化還元反応によって充電され、その際電気エネルギーを必要とする。一方で溶媒和差電池は、溶媒の移送によって充電することができ、移送手段に応じて熱エネルギー、機械エネルギーといった多様な形態のエネルギーを活用できる。加えて、一般的な化学電池と同様に、酸化還元反応を通じて電気エネルギーで充電することもできる。濃淡電池も溶媒の移送によって活量の差異を再生する

ことで充電できるが、溶媒和差電池と同等の起電力を得るためには大量の溶媒を移送する必要がある。例として、 0.017 mol L^{-1} と 0.513 mol L^{-1} の NaCl 濃度差によって 0.172V の起電力を得ることが可能な濃淡電池¹¹について考える。この濃淡電池を完全放電した後に溶媒を移送して充電することを考えると、図 3-24 に示すように、高濃度電解液 1 L あたり 4.5 L もの溶媒を移送しなければならない。一方で、主溶媒を DMSO、移送溶媒を水とした溶媒和差電池では、移送溶媒低濃度側の移送溶媒の物質質量比を 0.1、高濃度側の物質質量比を 0.3 とすることで、上記の濃淡電池と同等の起電力 (0.176V) が得られるが (図 3-23)、高濃度側における移送溶媒の体積は全溶媒 1L あたり僅か 0.1L である。したがって、移送する溶媒の体積は、同等の起電力を有する濃淡電池と比較して極めて小さく済むと言える。

Table 3-5. Comparison of the characteristics of conventional cells, concentration cells, and solvation difference cells. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

Electrochemical cell	Driving force for discharge	Charging process	Forms of energy input for charge
Conventional cell	Difference in standard potentials between two different redox couples	Reverse of discharge	Electrical energy
Concentration cell	Difference in concentrations of redox species or electrolytes	Reverse of discharge	Electrical energy
		Transfer of solvent	• Thermal energy • Mechanical energy etc.
Solvation difference cell (This work)	Difference in solvation states	Reverse of discharge	Electrical energy
		Separation and transfer of TS	• Thermal energy • Mechanical energy etc.

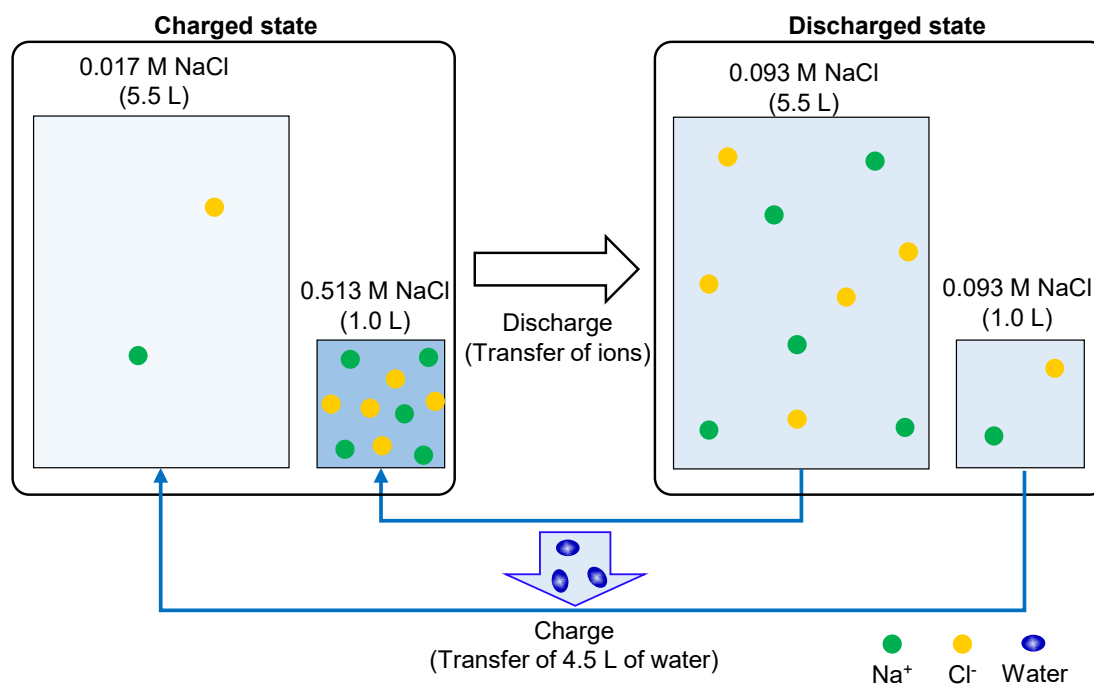


Fig. 3-24. Example of the charging process for the concentration cell via the transfer of water. In this example, we assumed the charging and discharging cycles for the concentration cell reported in a previous study¹¹ via the transfer of water between the two electrolytes. Reproduced from the author's work (*Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022)).

3.6 3章の結論

本章では、2章で述べた溶媒和差電池の動作原理に係る実証実験について述べた。

活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとした電池系を例として、電解液に移送溶媒を添加することで電位が卑にシフトすることを示した。アセトンの代わりに水を添加した場合には電位はほぼ変化しなかった。これらの実験により、移送溶媒の濃度差に起因する活物質の溶媒和状態の違いによって起電力を生むという溶媒和差電池の起電力発現メカニズムを示した。また、活物質を $\text{Fe}^{2+/3+}$ とした系ではアセトンを添加しても電位の変化が見られず、溶媒和差電池の起電力は活物質、主溶媒、移送溶媒の組み合わせに大きく依存することを示唆する結果が得られた。

また、活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとした系を対象として、フローセルを用いた放電試験、70℃と室温の熱源を用いたアセトンの気化・凝縮プロセスによる充電試験を実施した。安定した放電が可能であると共に、気化・凝縮プロセスによって移送溶媒を高濃度側の電解液から低濃度側へ移送することで充電可能であることを示した。以上の通り、溶媒和差電池

の充放電原理の実証に成功した。

さらに、活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ とした系を対象として、溶媒和差電池の起電力の向上方策について検討した。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元電位が溶媒の電子受容性に大きく依存する特性を利用し、アクセプタ数の差が大きい主溶媒と移送溶媒を組み合わせる戦略を提案するとともに、実際に大きな起電力が得られることを示した。本実験では、主溶媒を DMSO、移送溶媒を水とした系で最も大きな起電力 (0.63 V) が得られた。

以上の通り、2 章で示した溶媒和差電池の充放電の動作原理を実験的に実証することに成功した。

参考文献

1. Luo, J. *et al.* Unprecedented Capacity and Stability of Ammonium Ferrocyanide Catholyte in pH Neutral Aqueous Redox Flow Batteries. *Joule* **3**, 149–163 (2019).
2. Marcus, Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 1 Gibbs free energies of transfer to nonaqueous solvents. *Int. Union Pure Appl. Chem.* **55**, 977–1021 (1983).
3. Marcus, Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents Part 3: Standard potentials of selected electrodes. *Int. Union of Pure Appl. Chem.* **57**, 1129–1132 (1985).
4. Sahami, S. & Weaver, M. J. Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples_Part I. Couples containing aromatic ligands. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **122**, 155–170 (1981).
5. Sahami, S. & Weaver, M. J. Entropic and enthalpic contributions to the solvent dependence of the thermodynamics of transition-metal redox couples_Part II. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **122**, 171–181 (1981).
6. Marcus, Y. Thermodynamic Functions of Transfer of Single Ions from Water to Non-aqueous and Mixed Solvents (Based on an Extrathermodynamic Assumption): Part 5 GIBBS ENERGIES OF TRANSFER INTO AQUEOUS ALCOHOLS. *Int. Union Pure Appl. Chem.* **62**, 899–940 (1990).
7. Mayer, U., Gutmann, V. & Gerger, W. *The Acceptor Number-A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents. Monatshefte für Chemie* **106**, 1235–1257 (1975).
8. Gritzner, G., Danksagmüller, K. & Gutmann, V. Outer-sphere coordination effects on the redox behavior of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ couple in non-aqueous solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **72**, 177–

- 185 (1976).
9. Mascharak, P. K. Convenient synthesis of Tris(tetraethylammonium) Hexacyanoferrate(III) and its use as an oxidant with tunable redox potential. *Inorg Chem* **25**, 247–248 (1986).
 10. Yamagata, M., Tachikawa, N., Katayama, Y. & Miura, T. Electrochemical behavior of several iron complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Electrochim Acta* **52**, 3317–3322 (2007).
 11. Kim, T., Rahimi, M., Logan, B. E. & Gorski, C. A. Harvesting energy from salinity differences using battery electrodes in a concentration flow cell. *Environ Sci Technol* **50**, 9791–9797 (2016).
 12. Tan, G., Lu, S., Fan, J., Li, G. & Zhu, X. Chloride-ion concentration flow cells for efficient salinity gradient energy recovery with bismuth oxychloride electrodes. *Electrochim Acta* **322**, 134724 (2019).
 13. Kim, T., Logan, B. E. & Gorski, C. A. High power densities created from salinity differences by combining electrode and Donnan potentials in a concentration flow cell. *Energy Environ Sci* **10**, 1003–1012 (2017).
 14. Whiddon, E., Zhu, H. & Zhu, X. Sodium-ion concentration flow cell stacks for salinity gradient energy recovery: Power generation of series and parallel configurations. *J Power Sources* **435**, (2019).

4. 溶媒和差電池の高性能化に向けた基礎的検討

4.1 はじめに

溶媒和差電池は、多様な形態のエネルギーで充電することができる二次電池である。二次電池は、容量密度[Ah/L]、エネルギー密度[Wh/L]、出力密度[W/m²]などを向上させることで電池本体や電解液の体積を小さくすることができる。同じ性能を小型のシステムで発揮することができれば、設置スペースの制約が小さくなり、用途の幅が広がる。したがって、溶媒和差電池においても上記の特性に着目した研究開発は極めて重要であると言える。

電池の起電力はエネルギー密度や出力密度と密接な関係があり、3章では溶媒和差電池の高起電力化に向けた考え方について言及した。しかし、上記の特性の向上に向けた検討を進めるには起電力以外の側面にも着目する必要がある。本章では、上記の特性と関わりが深い活物質濃度と過電圧に着目し、基礎的な検討を行った結果について述べる。

4.1.1 活物質濃度

容量密度とエネルギー密度は電解液の活物質濃度に依存するため、フロー電池のような液系の二次電池では溶解度の高い活物質が求められる。また、活物質濃度は、後述の濃度過電圧にも影響を及ぼすため、出力密度の側面でも高濃度化が望ましい。溶解度の高い活物質が望ましい点は溶媒和差電池においても同様であるが、一般的な二次電池とは異なる課題を有する。溶媒和差電池特有の課題のイメージを図 4-1 に示す。式(2-7)に示したように、充電状態の活物質の溶媒和自由エネルギーは放電状態と比較して高い状態にある。つまり、放電状態と比較して、充電状態では活物質の溶媒和がエネルギー的に不安定であり、溶媒へ溶解しにくい状況にある。2章で述べた通り、溶媒和差電池は酸化体と還元体の溶媒和自由エネルギーの変化を仕事に変換するシステムであるため、充電状態と放電状態の溶媒和の安定性に差が生じることは原理上避けることができない。3章で用いた活物質[Fe(CN)₆]^{4/3-}に関して言えば、充電状態の負極電解液（溶媒：水+アセトン）で、還元体[Fe(CN)₆]⁴⁻が対となる陽イオンと沈殿を形成しやすい。しかし、[Fe(CN)₆]^{4/3-}のようなイオン性の活物質の溶解度は、対となるイオンとの組み合わせによって決まるため、適切な対イオンに置換することで溶解度を向上できる可能性がある^{1,2}。

本章では、活物質を[Fe(CN)₆]^{4/3-}、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとした系（水/アセトン系）を対象として、対イオンの置換による活物質濃度の向上効果について基礎的な検討を行った結果について述べる。

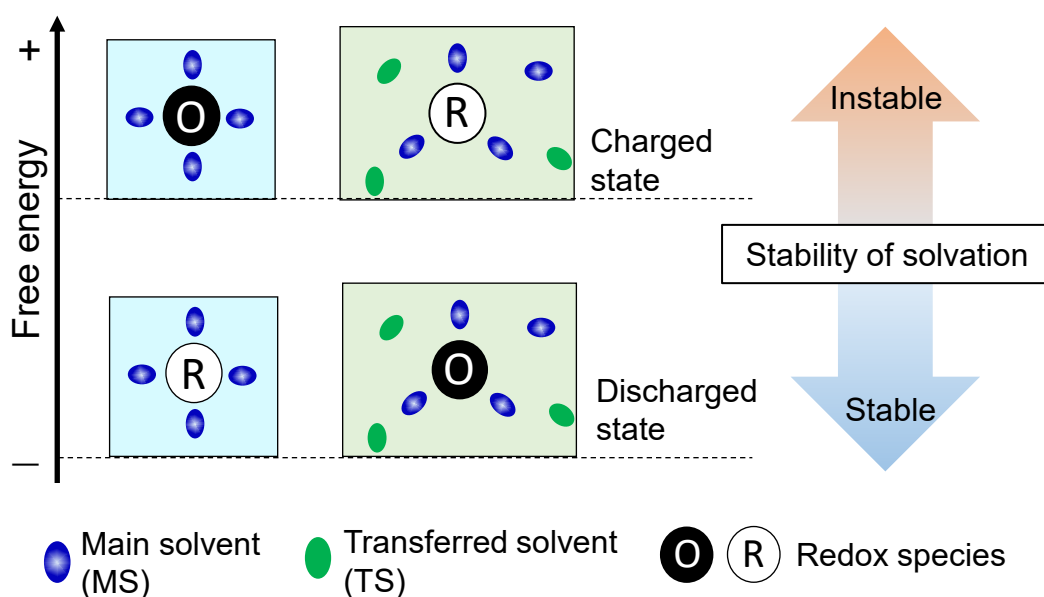


Fig. 4-1. Relationship between the stability of solvation of the redox couple and the state of charge for the solvation difference cell.

4.1.2 過電圧

一般的な電池の出力密度と過電圧の関係を図 4-2 に示す。過電圧の成分は、電子伝導性やイオン伝導性に起因するオーム過電圧、電極表面における活物質と電極間の電荷移動の速度に起因する反応過電圧、電極表面への活物質の輸送特性に起因する濃度過電圧に分類できる。放電電流が大きくなるほど過電圧は大きくなり放電電圧が低下するため、電池の出力密度が制限される。出力密度は図 4-2 の黄色い長方形の面積で表される。そのため、電池の高出力密度化には、支配的な過電圧成分を洗い出し、その過電圧成分の起源となる因子・現象を解明することで低減していくことが求められる。溶媒和差電池についても過電圧に関する知見を蓄積する必要がある。そこで本章では、3 章で高い起電力が得られた電池系（DMSO/水系。活物質： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 、主溶媒：DMSO、移送溶媒：水）を対象として、現時点での出力密度を評価するとともに、過電圧の支配因子の抽出を目的とした交流インピーダンス測定を実施した。本章では、これらの結果を踏まえた基礎検討の結果について述べる。

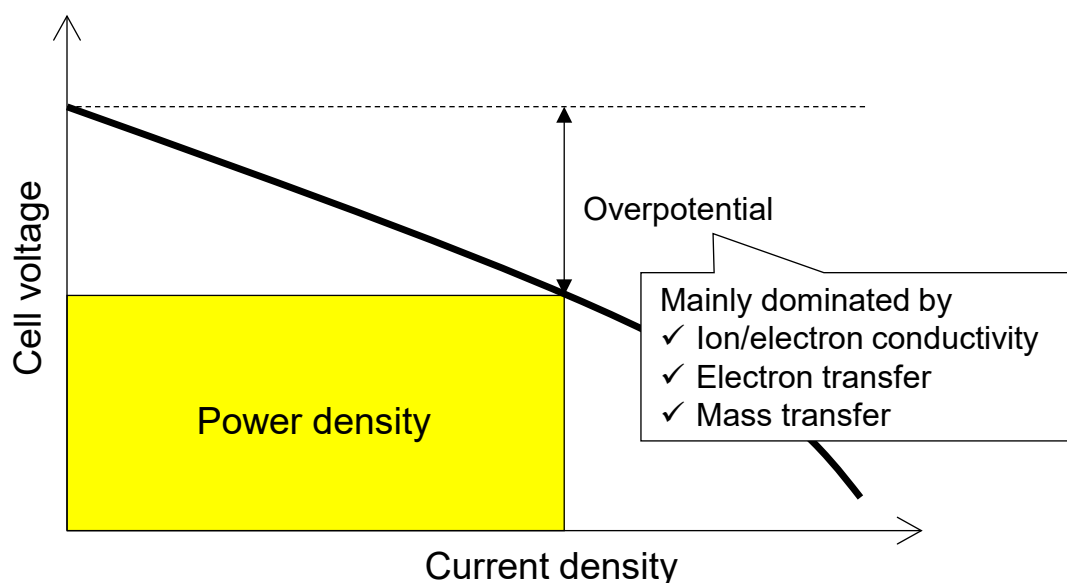


Fig. 4-2. Relationship between power density and overpotential of electrochemical cells.

4. 2 活物質の高濃度化に関する実験的検討

4. 2. 1 実験方法

実験の概要を図 4-3 に示す。4.1.1 で述べた通り、ここでは活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ³⁻、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとした系（水/アセトン系）を対象とする。対イオン（陽イオン）が異なる $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3-}$ 水溶液に対して、移送溶媒であるアセトンを添加した時の電位変化量の測定およびの $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3-}$ 塩の沈殿挙動を評価した。作用極と参照極としてグラッシーカーボンディスク電極（直径 3 mm）と Ag|AgCl 電極（飽和 KCl）を使用し、ポテンショガルバナスタット（SP-50、BioLogic 社製）を用いて電位を測定した。

電解液の組成を表 4-1 に示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3-}$ の対イオンをカリウムイオン（ K^+ ）、アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）、テトラエチルアンモニウムイオン（ TEA^+ ）の 3 条件として、対イオンが沈殿挙動に及ぼす影響を評価した。購入した $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ または $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を溶解した水溶液について、3.2.1 で示した方法で K^+ を NH_4^+ に置換し、それを乾燥させることで陽イオンを置換した塩を得た。水溶液の乾燥は、まず大気環境で 70℃ 程度に加熱して水を一定程度除去した後、減圧チャンバーで残りの水分を除去することで乾燥させた。 K^+ から TEA^+ への置換については、3.4.3 で示した方法で実施し、それを同様の手順で乾燥させることで塩を得た。これらの塩を溶解することで、対イオンが異なる $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3-}$ 水溶液を用意した。

なお、本実験で用いる試薬は全て和光純薬工業から調達した。

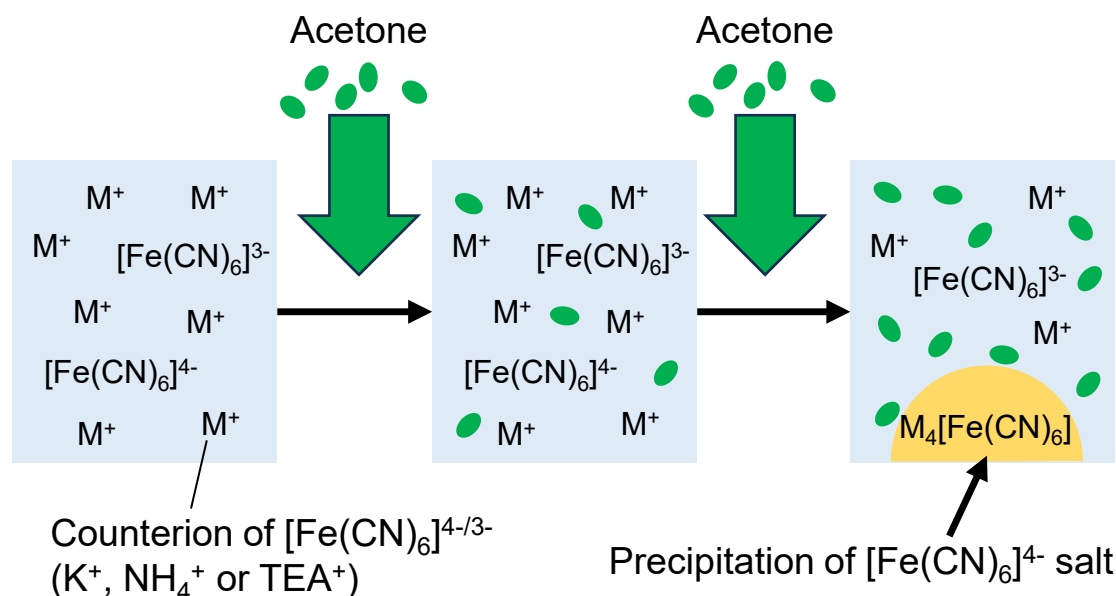


Fig. 4-3. Experimental procedure for investigation of the precipitation behavior of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ salts.

Table 4-1. Components of the electrolytes. The concentrations are the values before the addition of acetone.

Counterion	Concentration of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Concentration of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
K^+	0.2 mol L^{-1}	0.2 mol L^{-1}
NH_4^+	0.2 mol L^{-1}	0.2 mol L^{-1}
TEA^+	0.2 mol L^{-1}	0.2 mol L^{-1}
	0.4 mol L^{-1}	0.4 mol L^{-1}

4.2.2 実験結果と考察

イオン交換後の水溶液を乾燥して得られた塩の写真を図 4-4 に示す。色の違いから、イオン交換によって異なる塩が形成されていることが分かる。

これらの塩の水溶液にアセトンを追加した時の電位変化量の測定およびの $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 塩の沈殿挙動を評価した結果を図 4-5 に示す。アセトンが低濃度の領域においては、対イオンの違いによる電位変化量に大きな違いは見られなかった。一方で、アセトンが高濃度になると、塩の沈殿が生じ、それ以降はアセトンの添加による電位変化は僅かであった。沈殿の生じにくさは、対イオンが TEA^+ の条件、 NH_4^+ の条件、 K^+ の条件の順であった。沈殿が生じにくい条件ほど、負極電解液のアセトン濃度を大きくすることができ、結果として大きな電位変化量が得られる（高い起電力が得られる）ことが分かった。

また、対イオンを TEA^+ とした条件で、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度を各 0.4 mol L^{-1} に増

加させて図 4-5 と同様の実験を行った結果を図 4-6 に示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度を増加させたことで沈殿は生じやすくなったものの、対イオンを NH_4^+ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度を各 0.2 mol L^{-1} とした条件とほぼ同等の電位変化量が得られていることが分かる。この結果から、対イオンを置換することで、起電力を維持しつつ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度を向上できることが明らかになった。これらの結果を踏まえると、 TEA^+ のような有機イオンを対イオンとすることで、アセトン高濃度条件下での沈殿を抑制でき、起電力と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度の両立が可能になると考えられる。しかし、サイズが大きい有機イオンは、イオン伝導性などの観点では不利に働く可能性がある。よって、将来的には多角的に適切な対イオンを見出す必要があると考えられる。



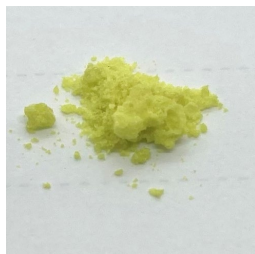
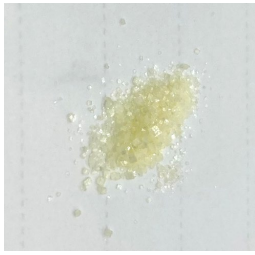


	K^+ salt (Purchased)	NH_4^+ salt (Synthesized)	TEA^+ salt (Synthesized)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$			

Fig. 4-4. K^+ , NH_4^+ and TEA^+ salts of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$.

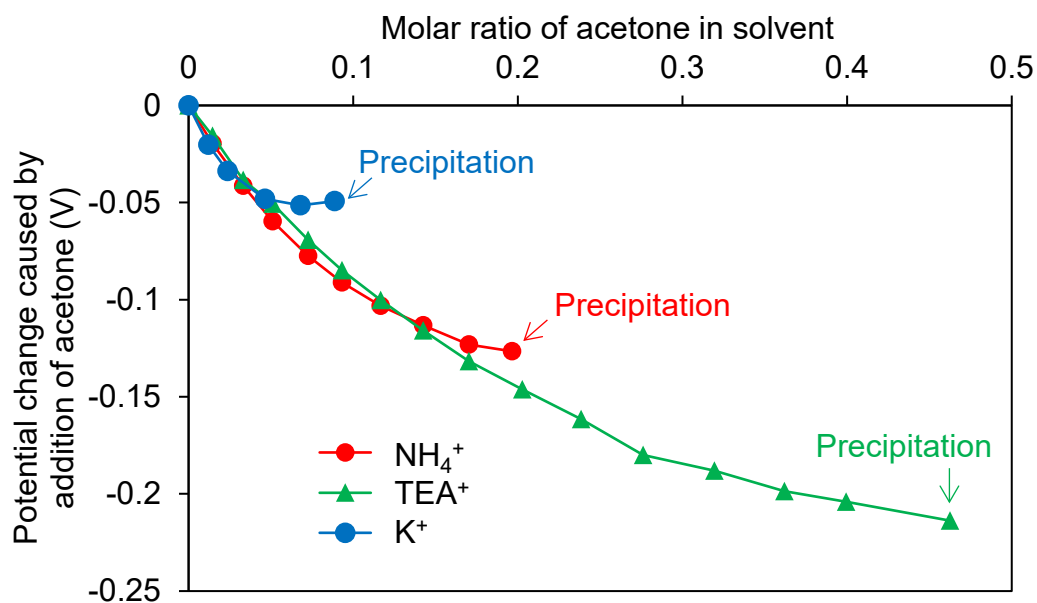


Fig. 4-5. Potential change and precipitation caused by addition of acetone. The concentrations of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ before addition of acetone are both 0.2 mol L^{-1} .

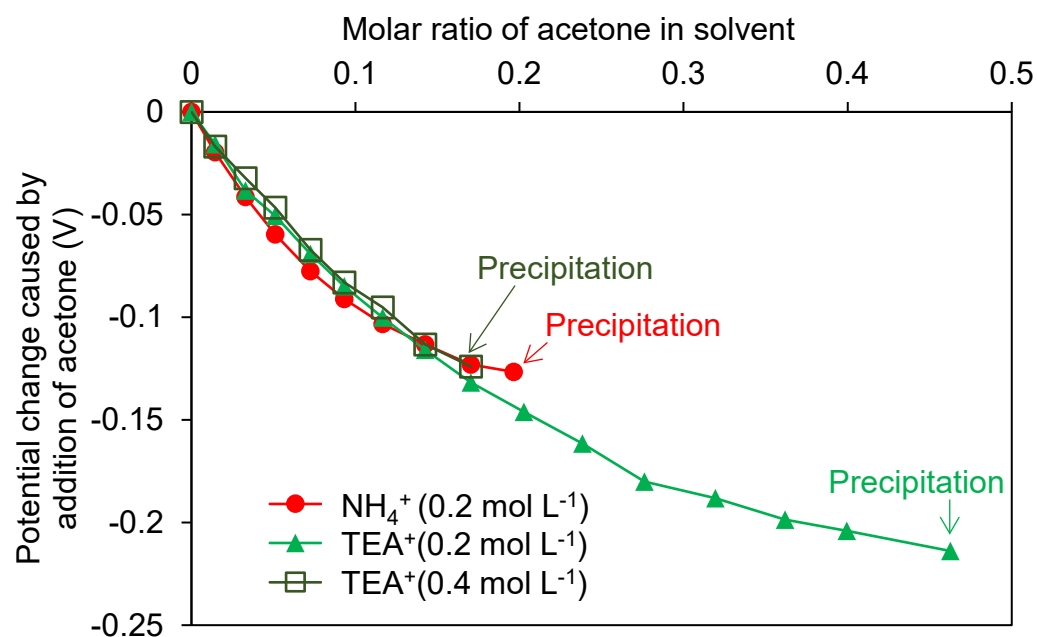


Fig. 4-6. Effect of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ concentration on the potential change and precipitation caused by addition of acetone. The concentrations are the values before the addition of acetone.

4.3 過電圧の支配因子に関する実験的検討

4.3.1 出力密度測定に係る実験方法

出力密度測定に用いた電解液の組成を表 4-2 に示す。4.1.2 で述べた通り、活物質として $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ （対イオン： TEA^+ ）、主溶媒として DMSO、移送溶媒として水を用いた（DMSO/水系）。なお、図 3-22 に示したように、電子受容性が強い水が高濃度な条件下で $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元電位が貴にシフトすることから、水が高濃度な電解液が正極電解液となる。また、支持電解質としてテトラエチルアンモニウムブロミド（TEABr）を用いた。なお、表 4-2 に示した活物質濃度と支持電解質濃度は負極電解液の数値であり、水を添加している正極電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度が相対的に低くなっている。

放電試験の概要を図 4-7 に示す。図 3-12 と同じフローセルを用いて放電試験を実施した。正極側/負極側ともに、 5cm^2 のカーボンペーパー（38AA、SGL Group）を電極材料として用いた。セパレータとして、陰イオン交換膜（SELEMION™ DSVN、AGC Group）を用いた。本実験で用いた陰イオン交換膜の外観を図 4-8 に示す。電解液に TEABr を加えているため、この電池では Br^- が陰イオン交換膜中のイオン伝導を担うことになる。

本実験では、電流値を 3 分ごとに変更し、最後 10 秒間の電流値の平均をその電流値における放電電圧として記録することで、分極曲線（電流－電圧特性）を得た。また、ある電流値で放電電圧を測定した後は、同じ電流値で同じ時間だけ放電と反対方向に電流を流し、充電状態を再生してから次の電流値での測定に移行した。放電中の電解液の送液は、内径 3 mm－外径 5 mm のシリコンチューブとペリスタルティックポンプ（SJ-1211H-H、アトー株式会社）を用いて行い、流量は 13 ml min^{-1} に設定した。

なお、本実験で用いる試薬は全て和光純薬工業から調達した。

Table 4-2. Components of the electrolytes used in the discharge test of DMSO/water-based system. The concentrations of the redox couple and supporting electrolyte are for the anolyte, whereas those in the catholyte are lower due to the addition of the transferred solvent (TS).

Main solvent (MS)	DMSO	
Transferred solvent (TS)	Water	
Molar ratio of TS in solvent	Anolyte	Catholyte
	0.1	0.9
Redox couple	$0.15\text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (TEA^+ salt)	
Supporting electrolyte	0.5 mol L^{-1} TEABr	

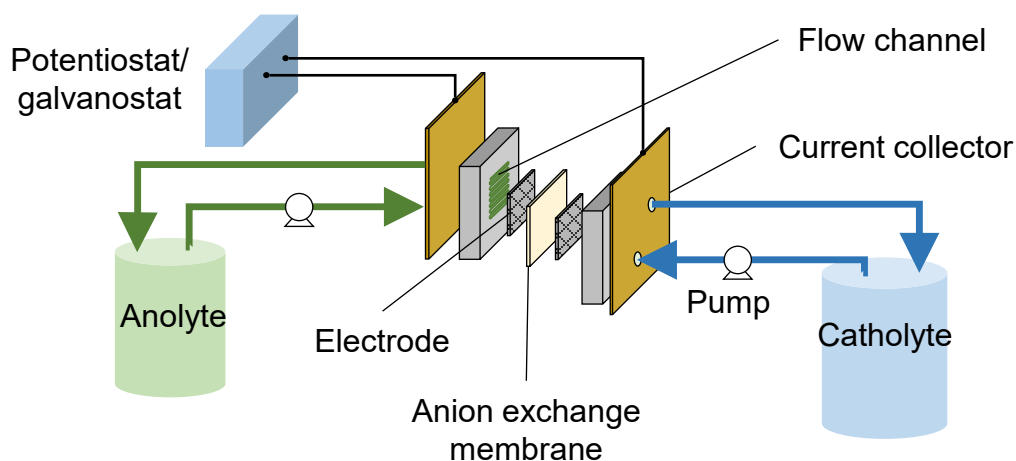


Fig. 4-7. Experimental setup for the discharge test of DMSO/water-based system.

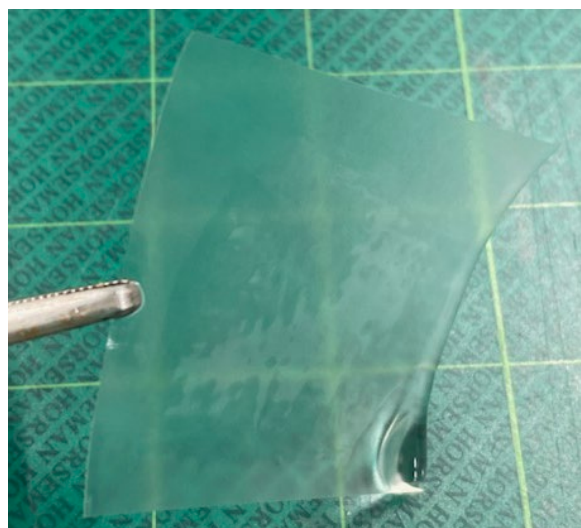


Fig. 4-8. Anion exchange membrane used for the discharge test of DMSO/water-based system.

4.3.2 出力密度に係る実験結果と考察

分極曲線を図 4-9 に示す。分極曲線から計算される出力密度も図 4-9 に重ねて示している。OCV は 0.59 V であり、高い起電力が得られている。分極曲線は直線状であり、その傾きの大きさから比較的小さな電流密度であっても大きな過電圧が発生していることが分かる。その結果として、放電電流密度が制限され、最大出力密度は 0.85 mW cm^{-2} となった。出力密度向上に向けて、本実験で見られた過電圧の発生要因を探る必要がある。

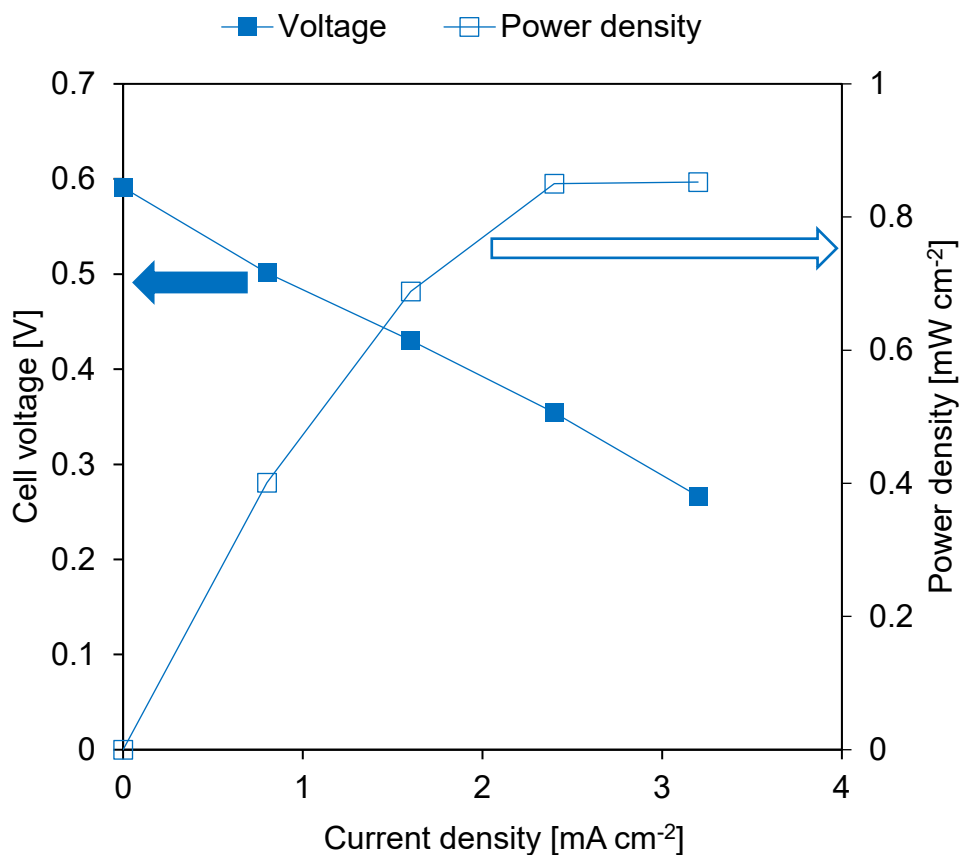


Fig. 4-9. Polarization curve of the DMSO/water-based system.

4.3.3 交流インピーダンス測定に係る実験方法

交流インピーダンス測定は、交流電圧（交流電流）を印加した時の電流応答（電圧応答）の周波数依存性から、電池（回路）に含まれる抵抗成分や容量成分などを解析する手法である。一般に、負極側と正極側それぞれに由来する応答が得られるが、その応答が負極側と正極側のどちらに起因するものなのか判別が難しい。知見が十分蓄積された電池系であれば先行研究の知見に基づいた判別もある程度可能であるが、過電圧について知見の蓄積がない溶媒和差電池においては特に困難である。この問題点を解消するために、本実験では、両極に同じ組成の電解液を供給した電池（対称セル³⁾）に対して交流インピーダンス測定を行った。例えば、負極電解液と同じ組成の電解液を用いた対称セルであれば、そこで得られた応答は負極電解液由来のものであると解釈することができる。出力密度測定に用いた電解液の組成を表 4-3 に示す。本実験では、水の濃度が過電圧に及ぼす影響について検討するため、供給する電解液の移送溶

媒（水）の物質質量比を変化させて測定を行った。

実験装置の概要を図 4-10 に示す。フローセルや電池材料は、セパレータを除いて出力密度測定で用いたものと同様である（4.3.1 参照）。セパレータについては、電解液中の水の濃度が膜抵抗に及ぼす影響について検討するために、出力密度測定で用いた陰イオン交換膜（SELEMION™ DSVN、AGC Group、膜厚 95 μm ）に加えて、多孔質膜（H010A090C、ADVANTEC、膜厚 35 μm ）を用いた場合についても測定を行った。本実験で用いた多孔質膜の外観を図 4-11 に示す。多孔質膜を使用する際は、膜厚を陰イオン交換膜に近づけるため、2 枚重ねた状態でセルに組み付けた。

交流インピーダンス測定には、ポテンショガルバナノスタット（Solartron 1280Z）を用いた。測定は電圧制御（振幅 10 mV）で行い、周波数範囲は 100 mHz～20 kHz とした。

なお、本実験で用いる試薬は全て和光純薬工業から調達した。

Table 4-3. Components of the electrolytes used for the symmetric system.

Main solvent (MS)	DMSO
Transferred solvent (TS)	Water
Molar ratio of TS in solvent	0.3, 0.5, 0.9
Redox couple	0.01 mol $\text{L}_{\text{DMSO}}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (TEA^+ salt)
Supporting electrolyte	0.5 mol $\text{L}_{\text{DMSO}}^{-1}$ TEABr

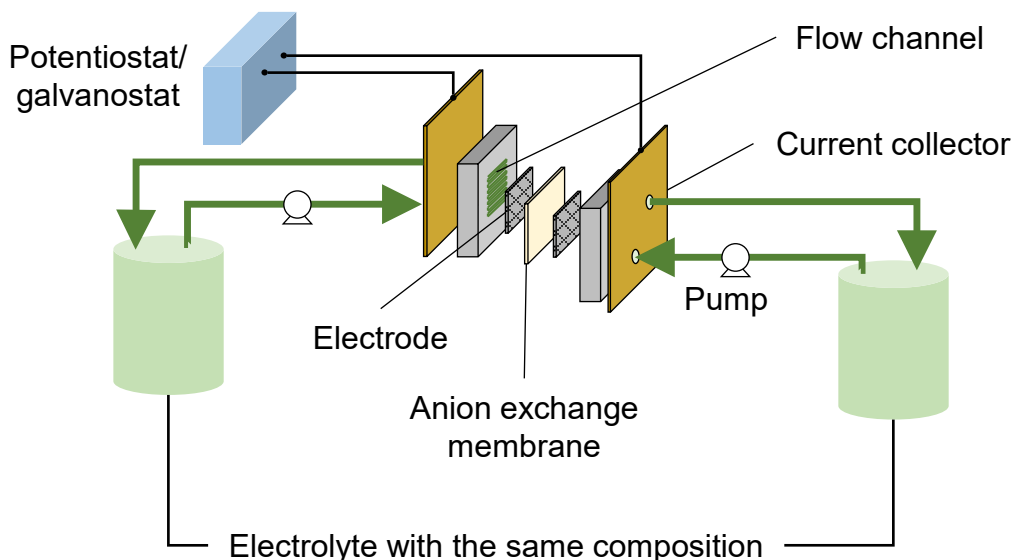


Fig. 4-10. Experimental setup for the electrochemical impedance spectroscopy of the symmetric system.



Fig. 4-11. Porous membrane used for the electrochemical impedance spectroscopy of the symmetric system.

4.3.4 交流インピーダンス測定に係る実験結果と考察

セパレータとして陰イオン交換膜を用いた条件での交流インピーダンス測定結果を図 4-12、多孔質膜を用いた条件での測定結果を図 4-13 に示す。また、それぞれの図について、電解液中の水の濃度が異なる条件での測定結果を重ねて示している。

まず、実軸（横軸）の切片に注目する。実軸切片に相当するプロットは高周波数側での応答に相当し、電子伝導性やイオン伝導性に由来するオーム抵抗として解釈される。陰イオン交換膜を用いた条件では、水の濃度が低いときに実軸切片が極めて大きく、水の濃度が高くなるにつれて実軸切片は小さくなった。一方で多孔質膜を用いた条件では、実軸切片は水の濃度に大きく依存せず、いずれも小さな値であった。この結果から、陰イオン交換膜と水の濃度が低い電解液を用いた際に観測された大きな実軸切片は、陰イオン交換膜のオーム抵抗に起因していると判断した。この結果を今回の電池系に当てはめて考えると、図 4-14 のように、水の濃度が低い負極電解液が陰イオン交換膜のイオン伝導性を低下させている可能性が示唆される。溶媒和差電池のセパレータに求められる主要要素を図 4-15 に整理する。1 つは本実験で着目しているように、イオン伝導性である。もう 1 つは、溶媒の遮断性である。2 章で述べた通り、溶媒和差電池の起電力は電極間の電解液溶媒の組成の違いによって生み出されている。電池として作動させる際にセパレータの溶媒遮断性が乏しいと、拡散や対流によって正極－負極間を溶媒が移動し、溶媒の組成の違いが小さくなり起電力が損なわれる。本実験で用いた陰イオン交換膜については、出力密度測定時に高い起電力が得られていることから、一定程度の溶媒遮断性を有していると予想

される。しかし、電解液の組成によってはイオン伝導性が損なわれることが本実験で明らかになった。多孔質膜については、図 4-13 からイオン伝導性は比較的良好であるが、溶媒は細孔を通じて拡散や圧力差によって膜間を容易に移動でき、遮断性を有していない。今後は、溶媒組成が異なる電解液に挟まれる特殊な環境下で、イオン伝導性と溶媒遮断性を両立できるセパレータ材料の探索・適用が必要になると考えられる。一方で、陰イオン交換膜で見られた膜抵抗の溶媒依存性の要因を明らかにし、電解液の改良を検討することも重要である。

次に、高周波数側から低周波数側の測定に移行していく際に見られる半円弧状のプロットに注目する。半円弧状のプロットは、セパレータの種類に関わらず、水の濃度が最も高い条件でのみ観測された。この半円弧の直径を、電極表面における活物質と電極間の電荷移動の速度に起因する反応抵抗として解釈すると、水の濃度が高い条件で反応抵抗が大きくなっていると考えられる。この結果を今回の電池系に当てはめて考えると、図 4-16 に示すように、水の濃度が高い正極において反応抵抗が高くなっている可能性が示唆される。

この結果を踏まえると、正極電解液の水の濃度を低くすることで反応抵抗を小さく抑制できると考えられるが、正極/負極電解液の水の濃度差を小さくすることで起電力が低くなってしまう。今後は、反応抵抗と起電力を両立できるように電解液や電極の改良を検討する必要がある。

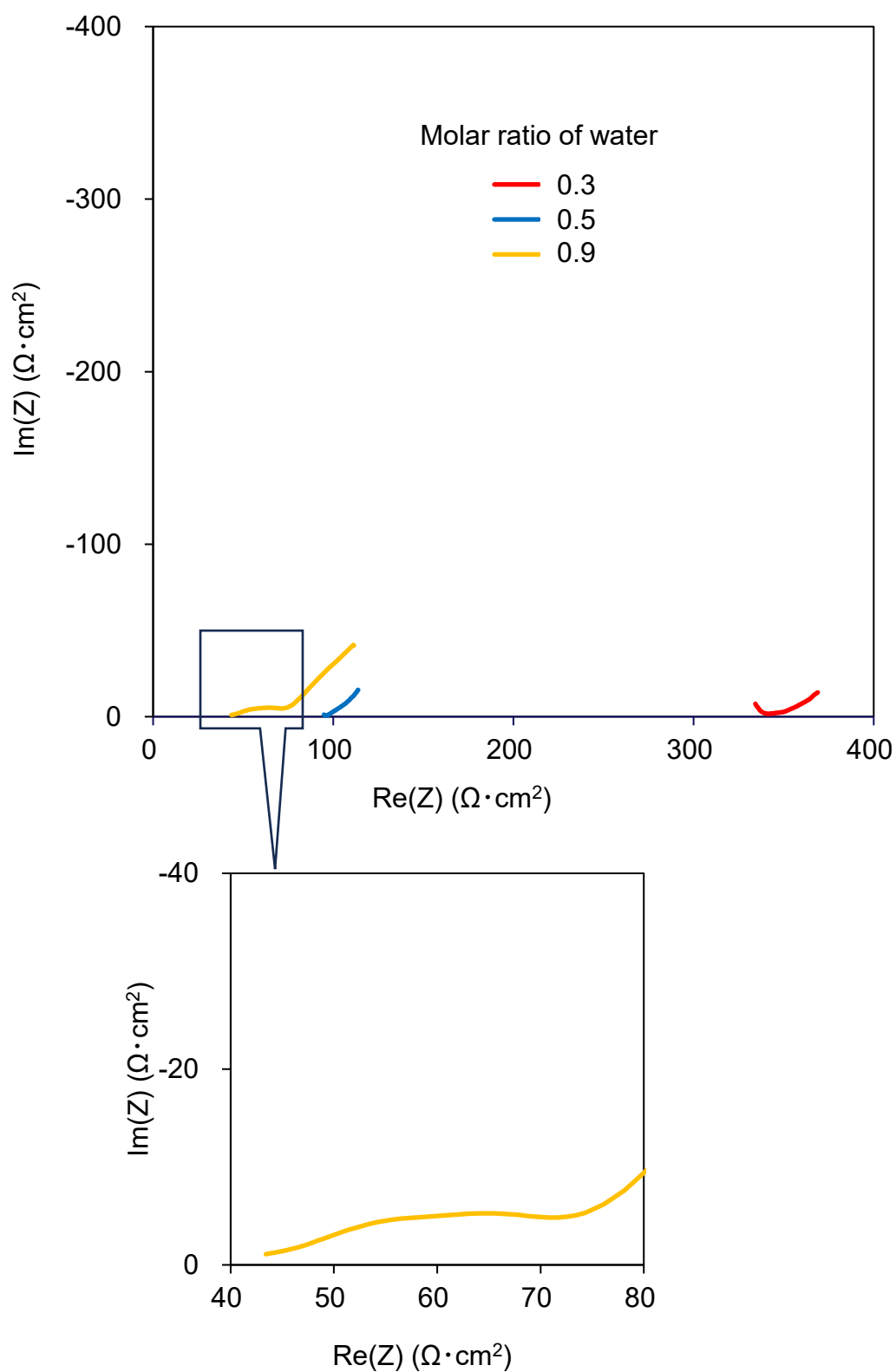


Fig. 4-12. Nyquist plots of the symmetric system using the anion exchange membrane as the separator.

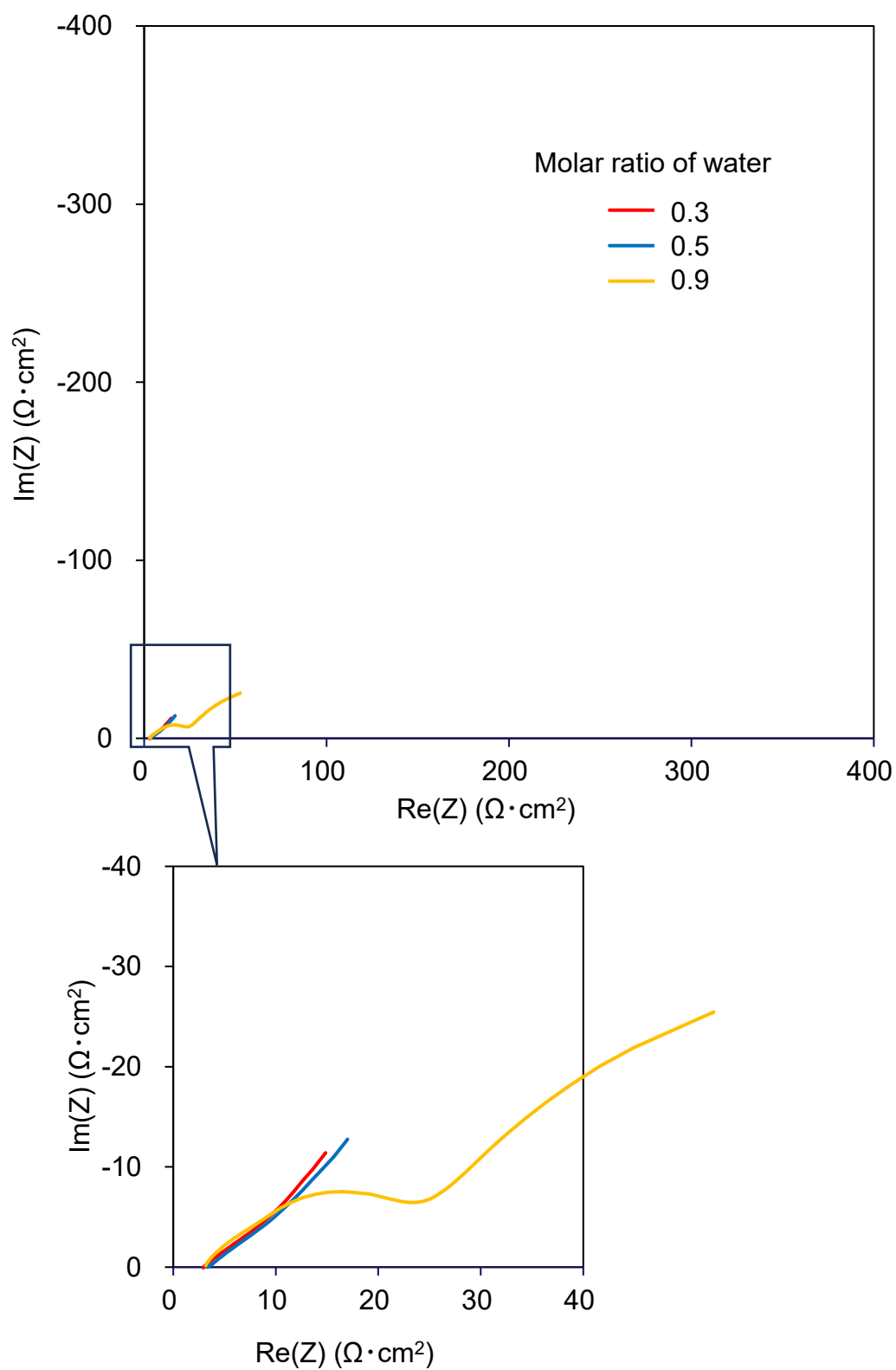


Fig. 4-13. Nyquist plots of the symmetric system using the porous membrane as the separator.

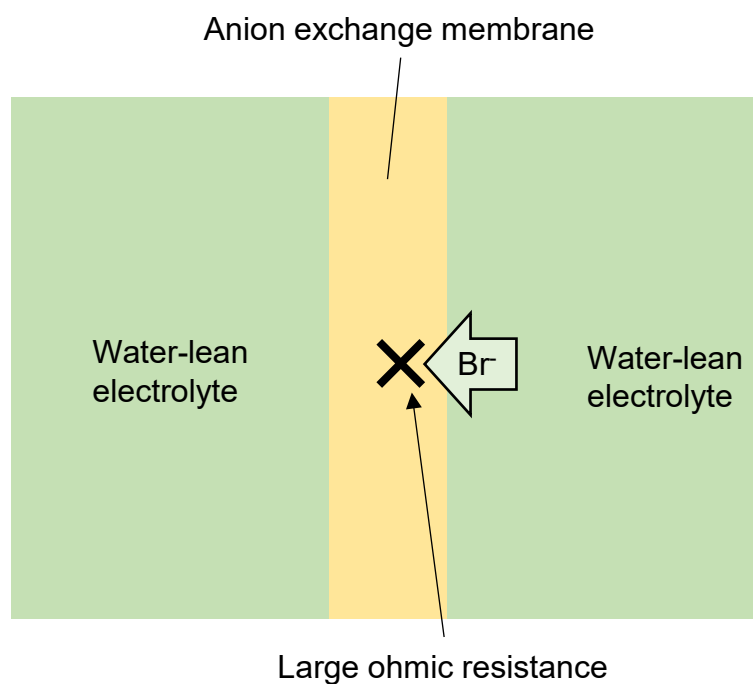


Fig. 4-14. Dominating factor of the overpotential in the DMSO/water-based system (Membrane resistance).

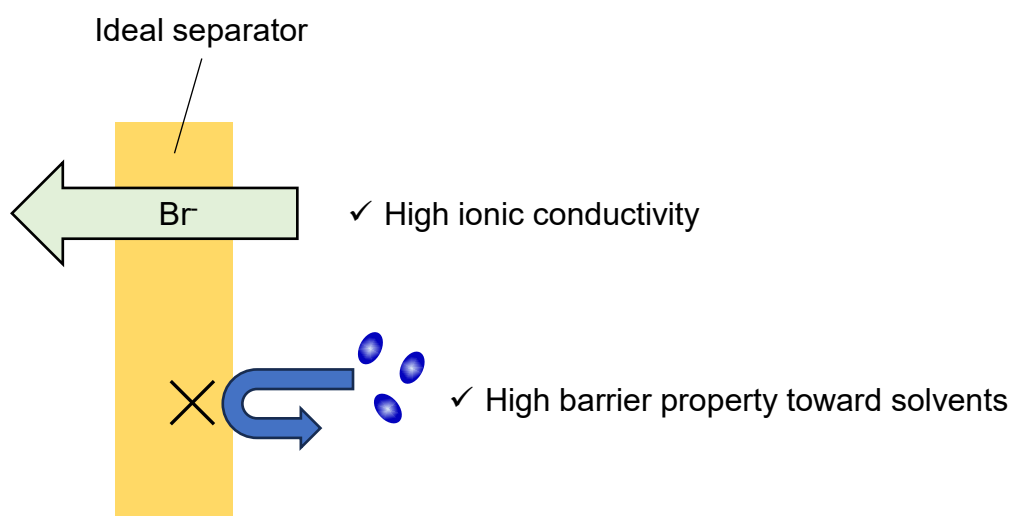


Fig. 4-15. Ideal separator for the solvation difference cells.

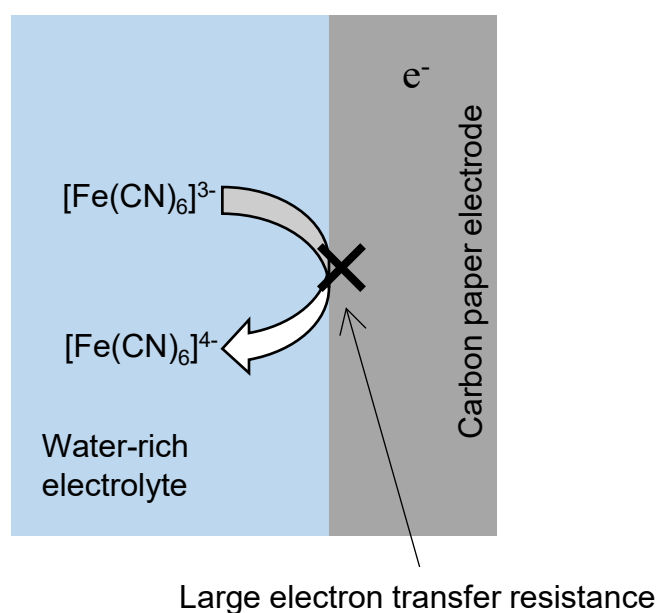


Fig. 4-16. Dominating factor of the overpotential in the DMSO/water-based system (Electron transfer resistance).

4. 4 4 章の結論

本章では、溶媒和差電池の高性能化に向けて、活物質 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度の向上、過電圧の支配因子解明に係る基礎的な検討を行った。

活物質高濃度化に関して、水/アセトン系を対象として検討を行った。水/アセトン系は、負極電解液のアセトン高濃度条件下での $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 塩の沈殿生成が課題となっている。そこで、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の対となる陽イオンの置換による高濃度化の可能性について実験的検討を行った。対イオンを有機イオン (TEA^+) に置換することで沈殿を生成しにくくすることに成功した。その結果として、負極電解液のアセトン濃度を高くすることができ、水/アセトン系の起電力を向上できることを示した。さらに、対イオンを TEA^+ に置換することで、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ を高濃度化しても沈殿の生成を一定程度抑制できることを示した。以上より、対イオンの種類を最適化することで $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の高濃度化と負極電解液のアセトン高濃度化（高起電力化）を両立できる可能性が示唆された。

過電圧に関しては、高い起電力が得られる DMSO/水系を対象として検討を行った。フローセルの OCV は 0.59 V と高い数値が得られたが、過電圧が大きく最大出力密度は 0.85 mW cm^{-2} であった。さらに、対称セルの交流インピーダンス測定によって過電圧の支配因子の抽出を試みた。その結果から、水が低濃度の環境下（負極電解液に相当）において、セパレータである陰イオン交換膜のオーム抵抗が大幅に増大することが示唆された。加えて、水が高濃度の環境下（正極電解液に相当）において、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元反応に関わる電荷移動

抵抗が増大することが示唆された。以上の結果から、将来的な高性能化に向けて、各種抵抗を抑制できる電解液組成の検討、および電池材料（電極、セパレータ）の探索が求められることを示した。

参考文献

1. Taheri, A., MacFarlane, D. R., Pozo-Gonzalo, C. & Pringle, J. M. The Effect of Solvent on the Seebeck Coefficient and Thermocell Performance of Cobalt Bipyridyl and Iron Ferri/Ferrocyanide Redox Couples. *Aust J Chem* **72**, 709–716 (2019).
2. Luo, J. *et al.* Unprecedented Capacity and Stability of Ammonium Ferrocyanide Catholyte in pH Neutral Aqueous Redox Flow Batteries. *Joule* **3**, 149–163 (2019).
3. Woo, J. *et al.* Symmetrical Impedance Study on Inactivation Induced Degradation of Lithium Electrodes for Batteries Beyond Lithium-Ion. *J Electrochem Soc* **161**, A827–A830 (2014).

5. 電解液の温度応答相分離によって充電可能な溶媒和差電池の考案と実験的実証

5.1 はじめに

3 章では、溶媒和差電池が移送溶媒の気化・凝縮プロセスによって充電可能であることを示した。一方で 2 章では、溶媒和差電池の充電プロセスにおいて溶媒を分離・移送する手段は熱力学的に任意であると述べている。つまり、これまでにない様々な充電プロセスを有する二次電池を構築できる可能性がある。そこで本章では、充電プロセスの新たな選択肢を示すことを目的として、3 章とは異なる移送手段で充電を試みた。具体的には、温度応答的な液-液相分離（温度応答相分離）で充電できる溶媒和差電池を考案し、実験的実証を行った。

5.1.1 液体の温度応答相分離

液体の温度応答相分離とは、多成分系の液体が温度に応じて 1 相に混和したり組成が異なる 2 相に分離したりする可逆的な相分離挙動を指す。温度応答相分離を示す液体は大きく分けて 2 種類に分類される。

1 つは、図 5-1 に示すように、低温では 2 相に分離するが、高温では均一な 1 相に混和する系である。この相分離挙動は、上限臨界溶液温度（Upper Critical Solution Temperature, UCST）を有する液体で見られる。以後、このような相分離挙動を示す液体を UCST 型と呼ぶ。UCST 型の相図の例を図 5-2 に示す。相図は上に凸の曲線となり、極大値が UCST となる^{1,2}。UCST 以上の温度では、任意の混合比で 1 相に混和し、2 相に分離する領域では相図の曲線に応じて異なる組成の 2 相が形成される。

もう 1 つは、図 5-3 に示すように、低温では均一な 1 相に混和し、高温では 2 相に分離する系である。この相分離挙動は、下限臨界溶液温度（Lower Critical Solution Temperature, LCST）を有する液体で見られる（以後 LCST 型と呼ぶ）。LCST 型の相図の例を図 5-4 に示す。相図は下に凸の曲線となり、極小値が LCST となる^{1,3,4}。LCST 以下の温度では、任意の混合比で 1 相に混和し、2 相に分離する領域では UCST 型と同様に相図の曲線に応じて異なる組成の 2 相が形成される。

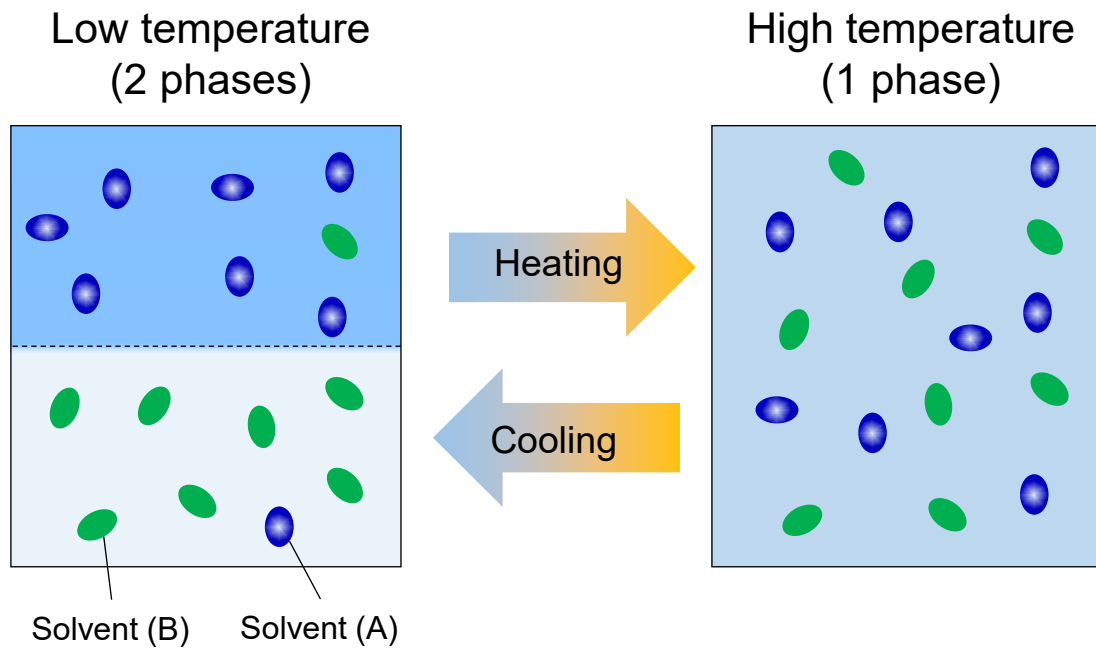


Fig. 5-1. Thermoresponsive behavior of a UCST-type solution.

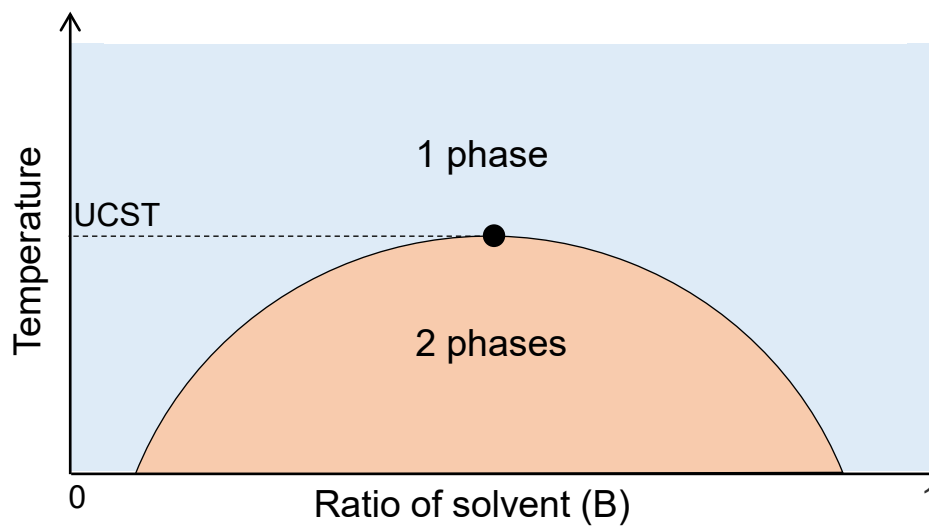


Fig. 5-2. Phase diagram of a UCST-type solution.

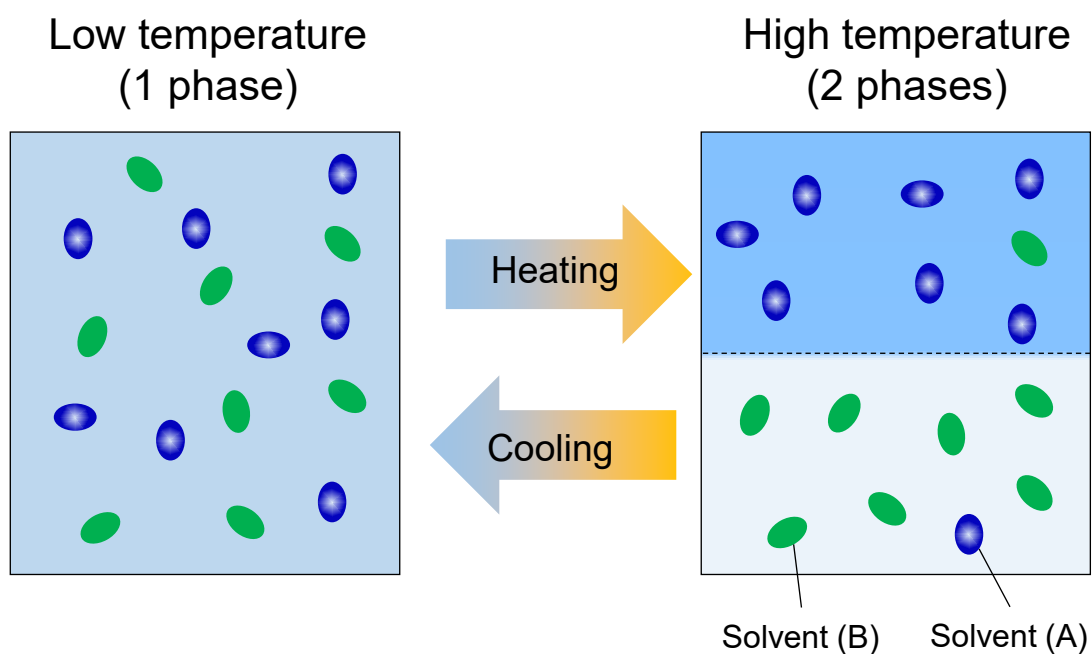


Fig. 5-3. Thermoresponsive behavior of an LCST-type solution.

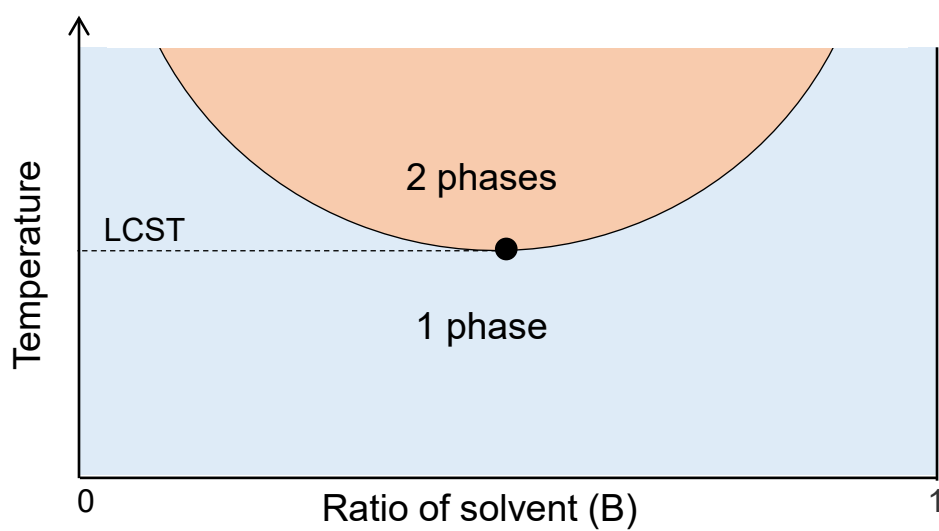


Fig. 5-4. Phase diagram of an LCST-type solution.

5.1.2 Thermally regenerative battery に係る先行研究と本研究の比較

1.3 節で述べた Thermally regenerative battery (TRB)は、電気の代わりに熱で充電することができる二次電池である。これまでに、放電後の電解液を加熱してアンモニアやアセトニトリルを電解液から気化分離することで充電可能な系が報告されている⁵⁻⁹。これらの系では、蒸発器と凝縮器が必要であるために、充電のためのシステムが複雑になる。加えて、アンモニアやアセトニトリルなどの有害物質のガスが発生することになる。

3 章での実証に用いた溶媒和差電池は、アセトンの気化分離によって充電する系であり、熱で充電するという点で TRB に分類することができる。また、従来の TRB と同じく蒸発器や凝縮器を必要とする。一方で、本章で新たに提案する溶媒和差電池は、電解液の温度応答相分離によって充電可能である。つまり、蒸発器や凝縮器が不要であり、ガスが発生しないという点で、従来の TRB とは大きく異なる充電プロセスとなる。

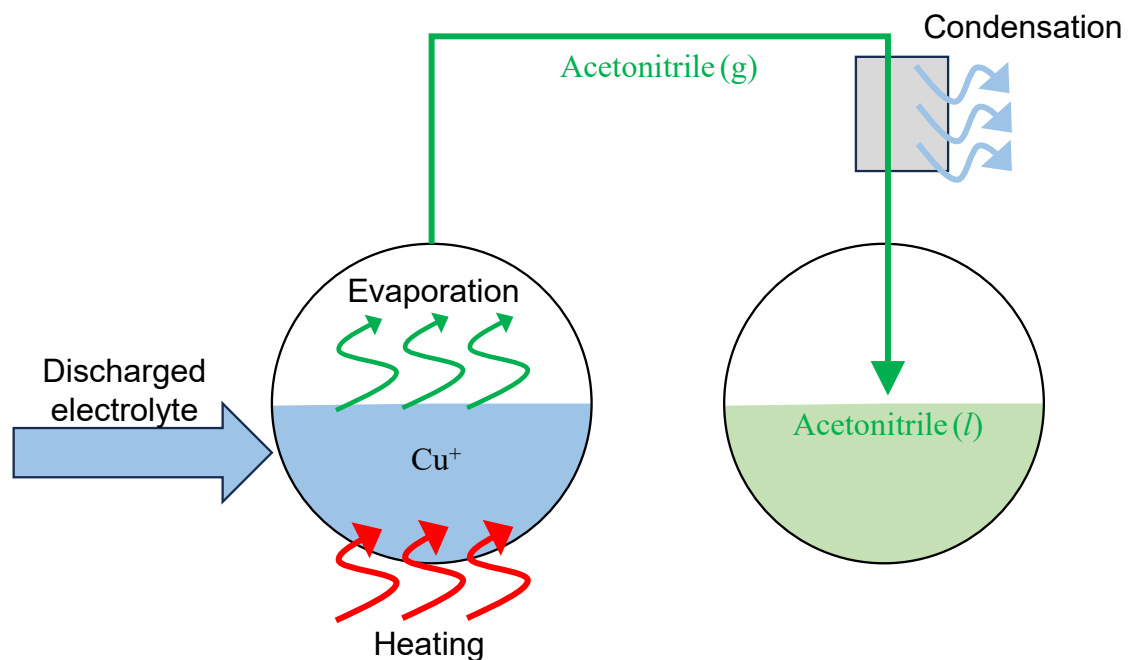


Fig. 5-5. Charging process of the TRBs in the previous studies based on the evaporation and condensation process. This figure shows the example of the thermally regenerative copper nanoslurry flow battery⁹.

5.2 電解液の温度応答相分離によって充電可能な溶媒和差電池の

動作原理

5.2.1 放電プロセス

放電プロセスの概念図を図 5-6 に示す。ここではフローセルを用いた放電プロセスを示している。放電プロセスについては 3 章で示した溶媒和差電池と大きな違いはない。正極/負極活物質は同種の酸化還元対であり、正極/負極電解液で移送溶媒の濃度が異なる。図 5-6 の例では、負極側で移送溶媒が高濃度になっている。3 章の系と異なる点は、電解液が LCST または UCST を有するように主溶媒と移送溶媒を選定する必要があることである。なお、この例では LCST 型の電解液を用いている。

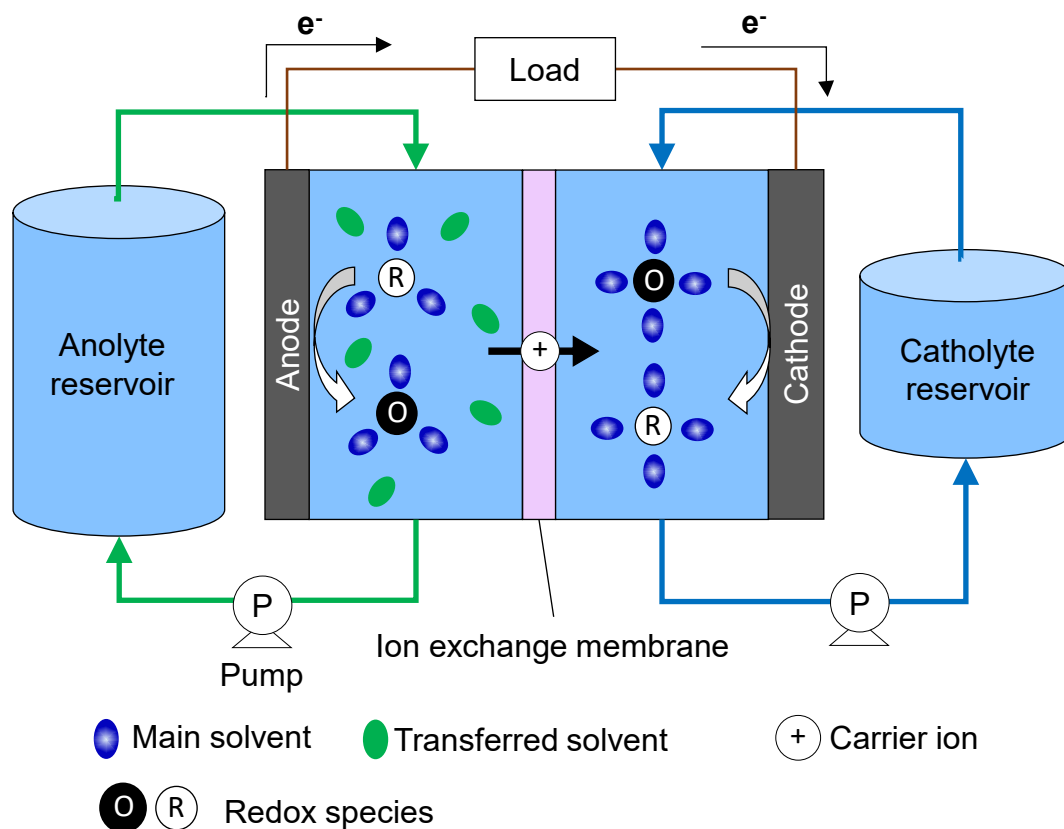


Fig. 5-6. Discharge of the solvation difference cell recharging by thermoresponsive liquid–liquid phase separation. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.2.2 充電プロセス

電解液の温度応答相分離による充電プロセスの概念図を図 5-7 に示す。図 5-7 の左上は放電後の負極電解液であり、移送溶媒が高濃度である。この負極電解液を加熱することで、電解液を移送溶媒濃度が異なる 2 液相に分離する。図 5-7 では、2 液相のうち、上層で移送溶媒が高濃度、下層で移送溶媒が低濃度になっている。図 5-7 では簡単のため、温度応答相分離によって主溶媒と移送溶媒が完全に分離するものとして表現している。ここで、活物質（酸化体）は移送溶媒が低濃度な相に移行している。次に、これら 2 つの液相を別々に取り出す。そして、移送溶媒が高濃度な液相を放電後の正極電解液（図 5-7 右上、移送溶媒が低濃度）へ移送し、冷却して 1 相に混和させる。これにより、放電後の正極電解液を負極電解液（図 5-7 右下）として再生することができる。移送溶媒が低濃度な液相については、冷却することで正極電解液として再生することができる（図 5-7 左下）。

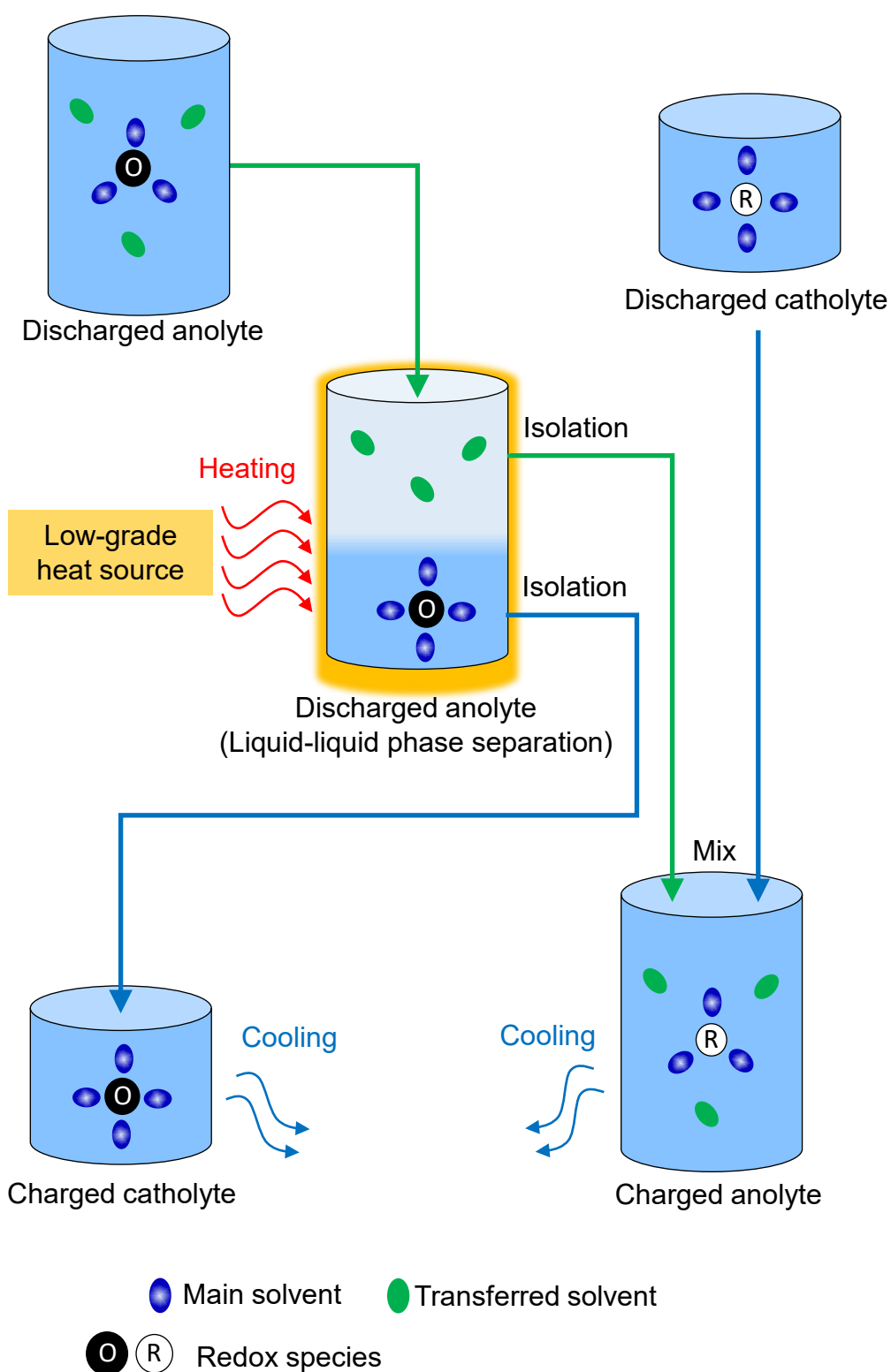


Fig. 5-7. Charge by thermoresponsive liquid–liquid phase separation. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.2.3 充放電サイクル

充放電サイクル全体の概念図を図 5-8 に示す。5.2.2 で示した充電プロセスによって、放電後の負極電解液(C)が正極電解液(B)として再生され、放電後の正極電解液(D)が負極電解液(A)として再生される。温度応答相分離の際に高温熱源から得た熱エネルギーの一部が、放電反応を通じて電気エネルギーに変換されることになる。

図 5-8 の充放電サイクルを、電解液の相図を用いて説明する。図 5-9 は、放電後の負極電解液を正極電解液へ再生するプロセスである。ここでは、充放電サイクルを作動させるために温度 T_H の高温熱源と温度 T_L の低温熱源を用いている。5.1.1 で述べた通り、LCST 型の相図は下に凸の曲線となる^{1,3,4}。放電後の負極電解液を T_L から T_H へ加熱すると、電解液は移送溶媒濃度が異なる 2 つの液相に分離し、活物質は低濃度側の相に移行する (図 5-9 (i) \rightarrow (ii))。各液相の移送溶媒濃度は相図の曲線との交点となる。その後、移送溶媒が低濃度な液相のみを取り出し (図 5-9 (ii) \rightarrow (iii))、温度 T_L に冷却する (図 5-9 (iii) \rightarrow (iv))。以上により、放電後の負極電解液は正極電解液として再生される。

図 5-10 は、放電後の正極電解液を負極電解液へ再生するプロセスである。放電後の正極電解液と、図 5-9 の相分離で生成した「移送溶媒が高濃度な液相」を混合し、 T_L に冷却することで、負極電解液として再生される (図 5-10 (iv') \rightarrow (i'))。

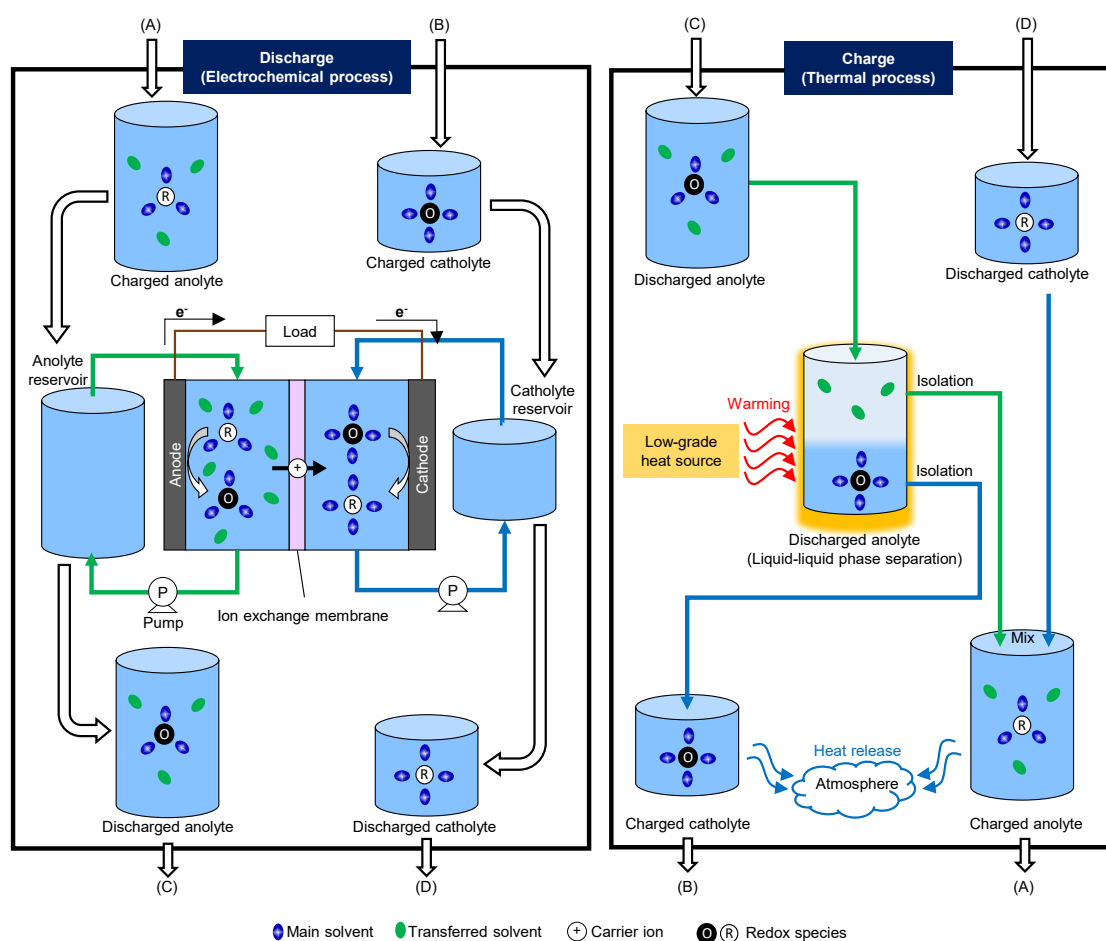


Fig. 5-8. Schematic of the charge (right) and discharge (left) of the solvation difference cell recharging by the thermoresponsive liquid–liquid phase separation. In the discharging process, the charged anolyte (A) and charged catholyte (B) are spent electrochemically, resulting in the discharged anolyte (C) and discharged catholyte (D), respectively. In the charging process, the discharged anolyte (C) is thermally regenerated as the charged catholyte (B), and vice versa. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

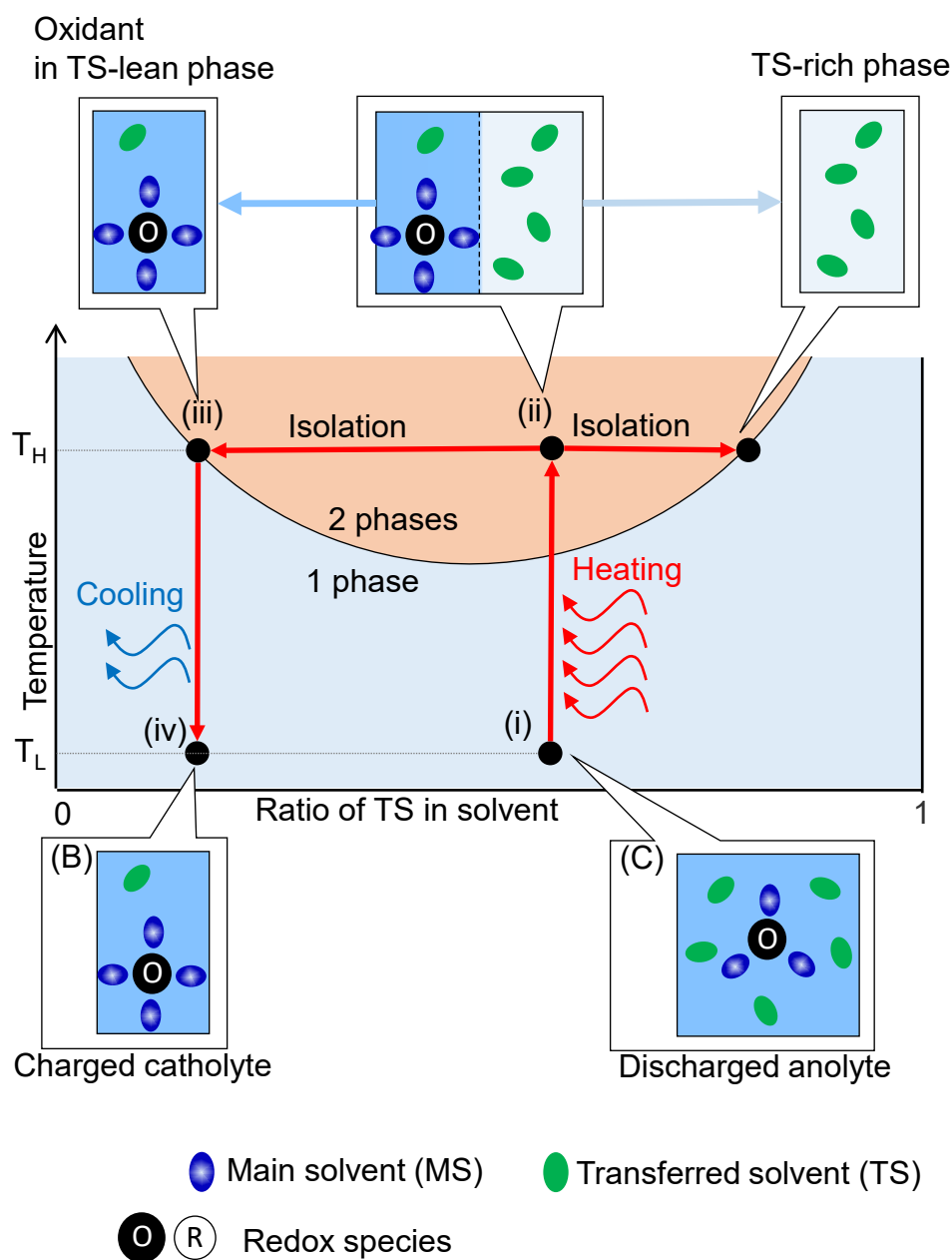


Fig. 5-9. Phase diagram of the LCST-type electrolyte explaining the recovery of the discharged anolyte to the charged catholyte. (B) and (C) in the panel correspond to those in Fig. 5-8. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

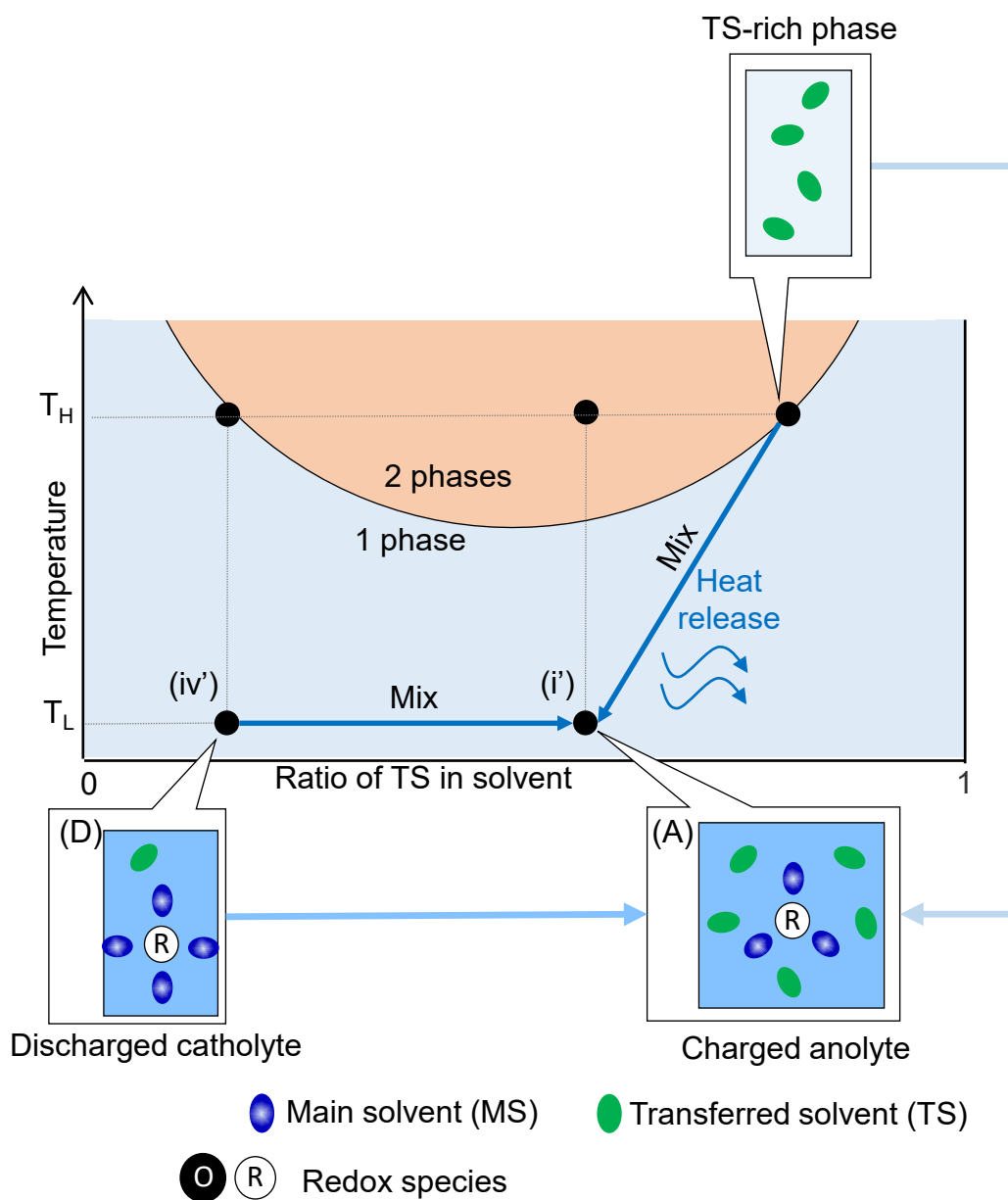


Fig. 5-10. Phase diagram of the LCST-type electrolyte explaining the recovery of the discharged catholyte to the charged anolyte. (A) and (D) in the panel correspond to those in Fig. 5-8. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.3 電解液の電位測定

5.3.1 実験方法

温度応答相分離を示す電解液を実際に調製し、移送溶媒の濃度が電位に及ぼす影響を評価した。3章で述べた通り、移送溶媒の濃度に対する電位変化量が大きいほど、溶媒和差電池の起電力は大きくなる。本実験では、作用極として直径 3 mm の白金ディスク電極、参照電極として Ag|AgCl 電極（飽和 KCl）を使用し、移送溶媒を添加した時の電位変化量をポテンショガルバナスタット（SP-50、BioLogic 社製）を用いて測定した。測定用のセルとして、図 3-6 に示したものと同一容器を用いた

電解液の組成を表 5-1 に示す。活物質は、3 章の系と同様に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ とし、対イオンをアンモニウムイオン (NH_4^+) とした。主溶媒と移送溶媒の組み合わせは電解液が温度応答相分離するように選定する必要があるため、本実験では主溶媒を水とし、移送溶媒を 2,6-ルチジン (LT)、2-ブトキシエタノール (BE) の 2 通りとした。水と 2,6-ルチジンの 2 成分系は 34°C、水と 2-ブトキシエタノールの 2 成分系は 48°C に LCST を有する^{10,11}。以後、本章では、これらの電解液を用いた系をそれぞれ「水-LT 系」「水-BE 系」と呼ぶ。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の濃度は、各 0.01 mol L⁻¹（移送溶媒添加前）とした。

Table 5-1. Components of the electrolytes. The concentrations are the values before the addition of the transferred solvents.

Main solvent	Water
Transferred solvent	• 2,6-lutidine (LT) • 2-butoxyethanol (BE)
Redox couple	0.01 mol L ⁻¹ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ (NH_4^+ salt)

5.3.2 実験結果と考察

移送溶媒の濃度が電位に及ぼす影響を図 5-11 に示す。移送溶媒の濃度が増加するにつれて、電位は卑にシフトした。つまりこれらの系では、移送溶媒高濃度側の電解液が負極電解液となる。この結果は、3.4 節で述べたように、主溶媒と移送溶媒の電子受容性の差異によるものと考えられる。主溶媒である水のアクセプタ数は大半の有機溶媒よりも大きく¹²、アクセプタ数の大きな主溶媒（水）にアクセプタ数の小さな移送溶媒（LT または BE）を添加したことで電位が卑にシフトしたと考えられる。また、LT を添加した時の方が電位変化量は大きいことから、電池として考えると水-LT 系の方が水-BE 系よりも大きな起電力が得られると言える。

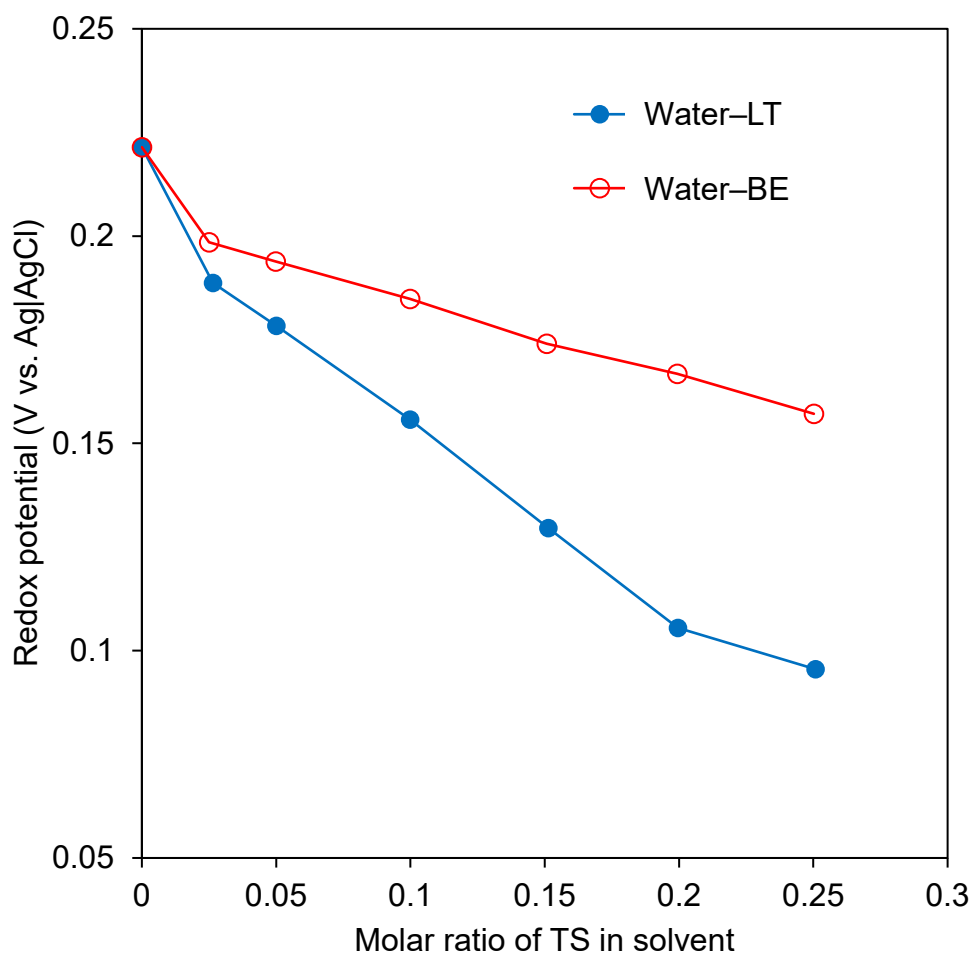


Fig. 5-11. Potential shift of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ caused by the increase in the transferred solvent (TS). Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.4 温度応答相分離挙動の評価

5.4.1 実験方法

5.3 節と同様に、主溶媒を水、移送溶媒を LT または BE、活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (対イオン: NH_4^+) として電解液を調製した。移送溶媒の種類、主溶媒と移送溶媒の混合比、活物質濃度が相分離温度 (曇点) に及ぼす影響を評価した。曇点は、試験管内の電解液をウォーターバスで加熱した時の相分離挙動を目視観察することで測定した。電解液に熱電対を挿入し、熱電対先端近傍が白濁した時点での温度を曇点として記録した。曇点の測定に用いた実験系を図 5-12 に示す。

5.2節で述べたように、放電後の負極電解液を正極電解液（移送溶媒が低濃度）として再生するには、相分離時に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が「移送溶媒が低濃度な液相（図 5-7 中央の反応器の下層側）」に移行する必要がある。そこで、相分離後の 2 液相における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の移行割合を見積もるため、2 液相をそれぞれ 0.1 mol L^{-1} KCl 水溶液で 10 倍希釈し、サイクリックボルタンメトリーを実施した。作用極、対極、参照極として白金ディスク電極（直径 3 mm）、白金スパイラル電極、Ag|AgCl 電極（飽和 KCl）を用いた。測定用のセルとして、図 3-6 に示したものと同一容器を用いた。電位の走査および電流値の測定には、ポテンショガルバナスタット（SP-50、BioLogic 社製）を用いた。電位走査速度は 0.1 V s^{-1} とした。

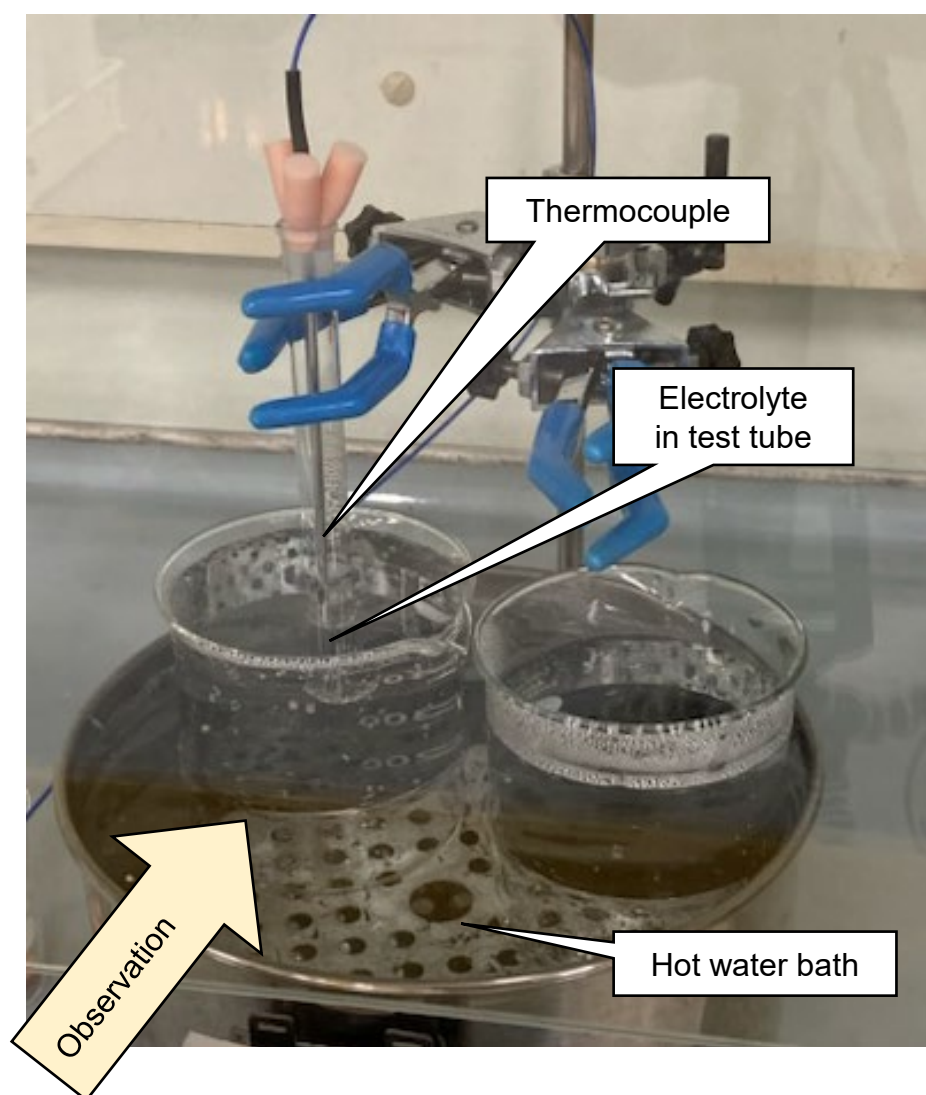


Fig. 5-12. Experimental setup for evaluation of the phase separation behavior.

5.4.2 実験結果と考察

水-LT 系の温度応答相分離挙動を図 5-13 に示す。図 5-13(a)は活物質を含まない水-LT 2 成分系の挙動、(b)は 0.01mol L^{-1} の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む水-LT 系の挙動である（濃度は LT 添加前の値）。全溶媒に対する LT の物質質量比は 0.10 である。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む系、含まない系のいずれにおいても、加熱することで2つの液相に分離し、冷却することで再び 1 相に戻る可逆的な相挙動が見られた。曇点を超えた後、電解液は白濁し、2 つの液相は密度の違いによって上下に明瞭に分離した。LT は水よりも密度が小さいため、上層は LT が高濃度な液相、下層は LT が低濃度な液相となる。図 5-13(b)に着目すると、相分離後の 2 液相は、上層が薄い黄色、下層が濃い黄色となっている。この濃い黄色は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ に由来するものであり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は LT が低濃度な下層へ優先的に移行していることが見て取れる。よって、図 5-7 に示したように、LT が低濃度な液相を取り出し、冷却することで、正極電解液として再利用することができる。

相分離後の上下層を希釈してサイクリックボルタンメトリーを行った結果を図 5-14 に示す。いずれも $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元ピークが見られたが、下層のピークは上層よりも極めて大きく、大半の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が下層（LT 低濃度側）に移行したことを示している。希釈後の酸化体/還元体濃度 c_{dil} と酸化/還元ピークの電流値 i_{cp} には、式(5-1)に示すように比例関係が成立する。

$$c_{dil} = \frac{i_{cp}}{0.4463nFD^{1/2} \left(\frac{nFv}{RT}\right)^{1/2}} \quad (5-1)$$

ここで、 n は移動電子数、 F はファラデー定数、 D は拡散係数、 v は電位走査速度、 R は気体定数、 T は温度である。つまり、上層と下層のピーク電流値の比を取ることで $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の移行比率を算出することができる。下層を希釈した電解液におけるピーク電流値は、上層を希釈した電解液に対して 13 倍であった。この結果から、下層の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度は上層の 13 倍であると推定でき、大半の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が下層（LT 低濃度側）に移行していることが定量的に示された。

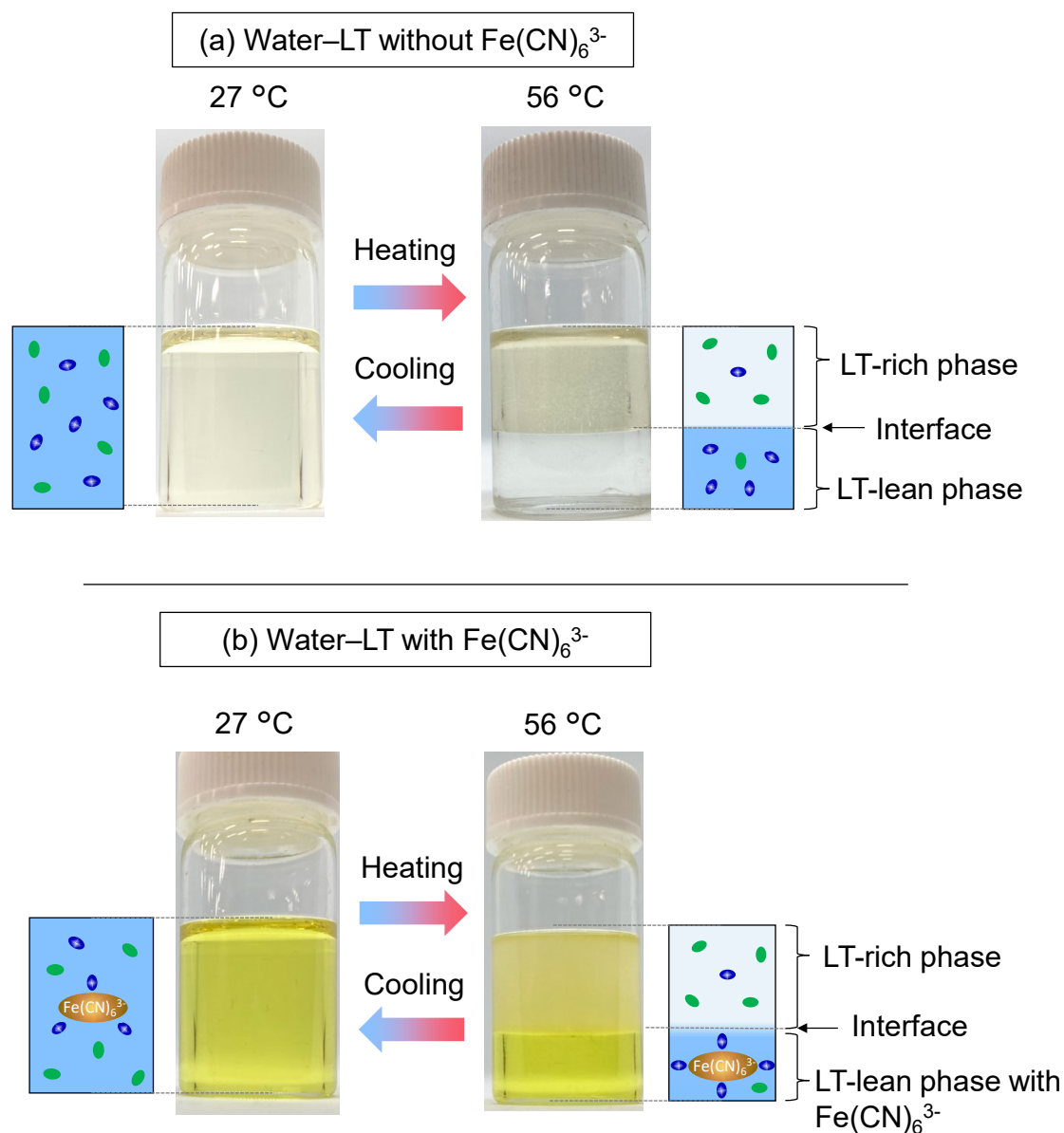


Fig. 5-13. LCST behaviors of the water–LT mixtures. (a) Binary mixture of water–LT without $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. (b) Water–LT electrolyte with 0.01 mol L^{-1} of $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. The concentrations are the values before the addition of LT. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

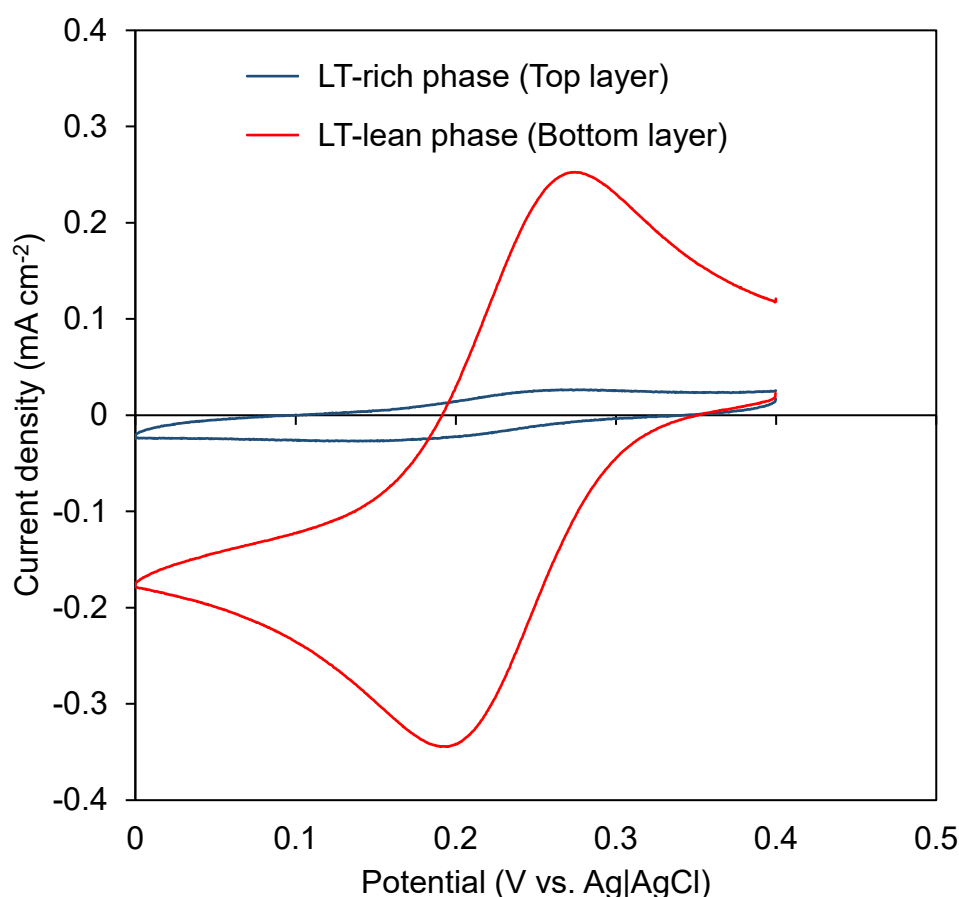


Fig. 5-14. Cyclic voltammograms of the diluted LT-rich and lean phases after phase separation in the water–LT system (Fig. 5-13). Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

また、LT の物質量比が曇点に及ぼす影響を図 5-15 に示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の濃度は各 0.01 mol L^{-1} (LT 添加前の数値) である。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ 存在下での曇点は LT の物質量比が 0.05 から 0.20 の範囲で 30°C を下回っており、水–LT の 2 成分系における LCST (34°C)³ よりも低かった。この結果から、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ は曇点を下げる効果を有することが分かる。さらに、水–LT 系において $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ それぞれの濃度が曇点に及ぼす影響を図 5-16 に示す。溶媒中の LT の物質量比は 0.10 である。同じ濃度で比較すると、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の方が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ よりも曇点を低下させる効果が大きいことが分かる。

以上の結果を基に、充電に利用する高温熱源温度 T_H と低温熱源温度 T_L の要件について考察する。まず、正極電解液の再生工程 (図 5-9) について考える。加熱して相分離させるのは、移送溶媒が高濃度な負極電解液であり、完全放電状態を想定すると活物質はほぼ酸化体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ として存在する。したがって、

T_H は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 存在下における曇点より高い必要がある（図 5-16 の赤い領域）。次に、負極電解液の再生工程（図 5-10）について考える。冷却して混合させるのは、相分離後の移送溶媒高濃度側の液相と、放電後の正極電解液であり、完全放電状態を想定すると活物質はほぼ還元体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ として存在する。したがって、 T_L は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 存在下での曇点よりも低い必要がある（図 5-16 の青い領域）。このように、酸化体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と還元体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が曇点に及ぼす影響の違いによって、充電に必要な T_H と T_L の要件が決まる。ただし、高い起電力を得るには相分離後の 2 液相の移送溶媒濃度の差異を大きくする必要がある。そのためには、曇点よりも高い温度まで加熱することが求められる。図 5-17(a) は温度 T_{H1} まで加熱して相分離させた場合、図 5-17(b)は温度 T_{H2} まで加熱して相分離させた場合の模式図である（ $T_{H2} > T_{H1}$ ）。前述の通り、LCST 型の溶液の相図は下に凸の曲線状であり、より高温で相分離させることで 2 液相の移送溶媒の濃度差は大きくなる。

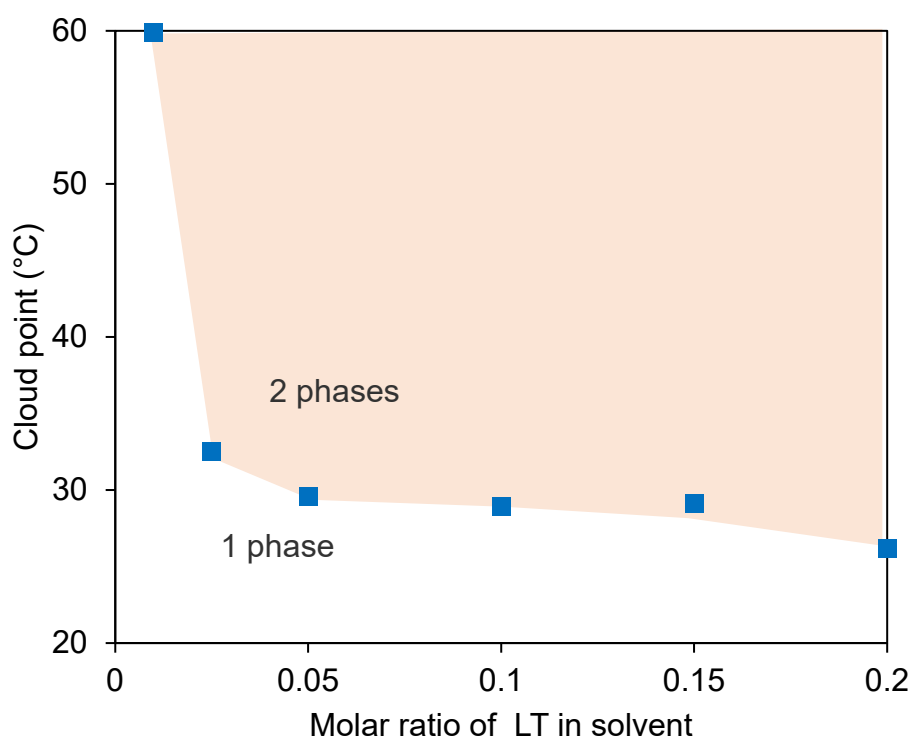


Fig. 5-15. Cloud point of the electrolyte for the water–LT system. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

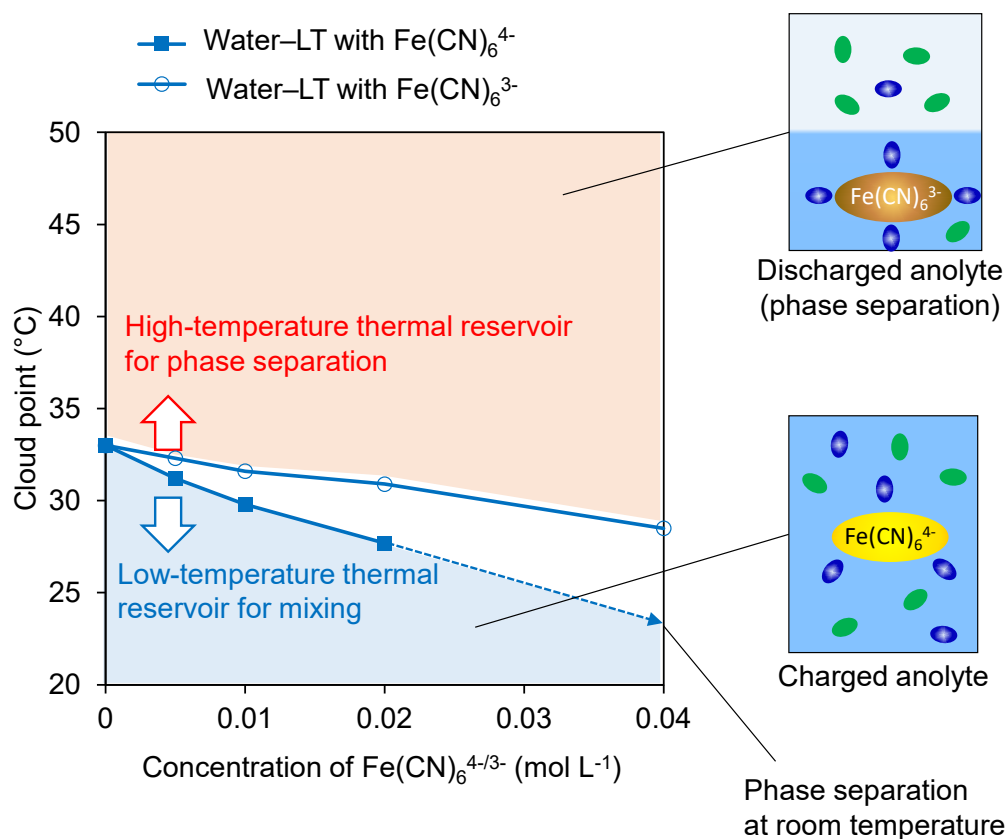


Fig. 5-16. Effect of the concentration of $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-/3-}$ on the cloud point of electrolytes in the water-LT system. The concentrations are the values before the addition of LT. The electrolyte with 0.04 mol L^{-1} of $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ was unable to be a homogeneous system because the cloud point was lower than the room temperature. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

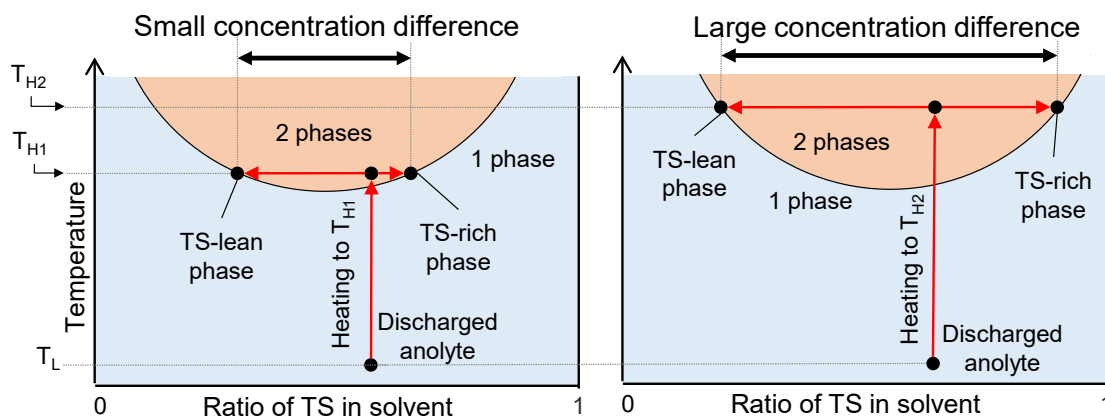


Fig. 5-17. Effect of the heating temperature of the discharged anolyte on the difference in the concentration of the transferred solvent (TS) between the TS-rich and lean phases. The heating temperature in the right panel (T_{H2}) is higher than that in the left panel (T_{H1}). Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

なお、 T_H と T_L の要件は、電解液の設計（活物質、主溶媒、移送溶媒の組み合わせやそれらの濃度）によって調整することができる。例として、水-LT系と水-BE系の違いに着目する。水-LT系において $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ それぞれの濃度が曇点に及ぼす影響を図 5-16 に示したのと同様に、水-BE系の結果を図 5-18 に示す。水-LT系と水-BE系では曇点に違いがあり、それによって T_H と T_L の要件（図 5-16、5-18 における赤色、青色の領域）が異なることが分かる。また、水-LT系と水-BE系いずれにおいても $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ は曇点を低くする効果を有するが、曇点に及ぼす効果は無機塩の種類によって大きく異なる^{10,11,13,14}。つまり、溶媒の組み合わせが同一であっても活物質の種類によって T_H と T_L の要件を制御し得る。本実験では一例として水-LT系と水-BE系を選択したが、温度応答相分離を示す溶媒の組み合わせは、分子性溶媒で構成される系^{3,10,11,14}だけでなく、イオン液体を含む系^{1,2,4,13,15-21}、高分子を含む系^{4,22-24}など幅広く報告されており、溶媒の組み合わせの候補は多岐にわたる。以上のように、主溶媒、移送溶媒、活物質の組み合わせには多様な候補が考えられ、それによって T_H と T_L を柔軟に変えることができる。つまり、電解液の設計次第で幅広い温度域の熱源を充電に活用できると期待される。

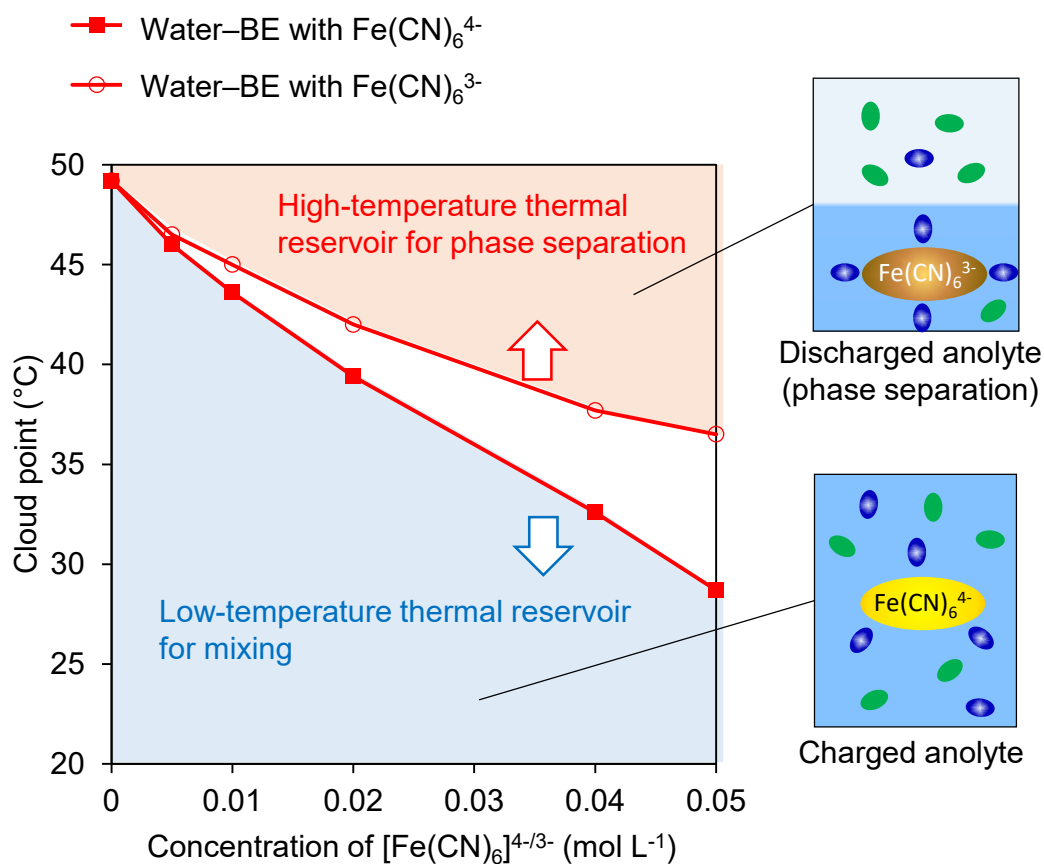


Fig. 5-18. Effect of the concentration of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ on the cloud point of electrolytes in the water-BE system. The concentrations are the values before the addition of BE. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.5 充放電の実証

5.5.1 実験方法

充放電試験前の初期状態の電解液を以下の手順で調製した。調製手順を図 5-19 に示す。5.3 節、5.4 節の実験と同様に、水-LT 系、水-BE 系を対象とし、活物質は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ （対イオン： NH_4^+ ）とした。まず、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 水溶液に移送溶媒を添加し、移送溶媒高濃度側の電解液を調製した。移送溶媒の物質比は 0.10、活物質 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の濃度は水-LT 系で各 0.01 mol L^{-1} 、水-BE 系で各 0.025 mol L^{-1} とした（活物質濃度は移送溶媒添加前の数値）。図 5-16 と図 5-18 を比較して分かる通り、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度を高くしていくと、水-LT 系では

水-BE 系よりも低い濃度で室温で相分離してしまうため、水-LT 系の方が低濃度になっている。移送溶媒高濃度側の電解液を調製した後、それを二等分し、一方をそのまま負極電解液として使用した。他方の電解液は、ウォーターバスで容器ごと加熱して 2 つの液相に分離させ、図 5-20 に示すようにカラムを用いて移送溶媒低濃度側の液相（下層）のみを取り出し、室温（23℃）に冷却後、正極電解液として使用した。加熱温度は、水-LT 系では 60℃、水-BE 系では 70℃とした。

放電試験では、フローセル、電極やセパレータなどのセル材料、ポテンシオガルバノスタットは、3.3 節と同じものを使用した（図 3-11～3-16 参照）。まず、初期状態の電解液を用いて定電流条件で放電を実施した。水-LT 系では 1.4 A m^{-2} 、水-BE 系では 2.6 A m^{-2} とした。放電中の電解液の送液は、内径 3 mm－外径 5 mm のシリコンチューブとペリスタルティックポンプ（SJ-1211II-H、アト一株式会社）を用いて行い、流量は 13 ml min^{-1} に設定した。放電後は、負極電解液をウォーターバスで加熱することで相分離させた。加熱温度は、水-LT 系では 60℃、水-BE 系では 70℃とした。相分離させた後、図 5-20 のカラムに移して移送溶媒低濃度側の液相を抽出し、23℃に冷却することで正極電解液を再生した。さらに、移送溶媒高濃度側の液相と放電後の正極電解液を混合し、23℃に冷却することで負極電解液を再生した。以上の手順で充電し、同じ条件で再度放電を実施した。

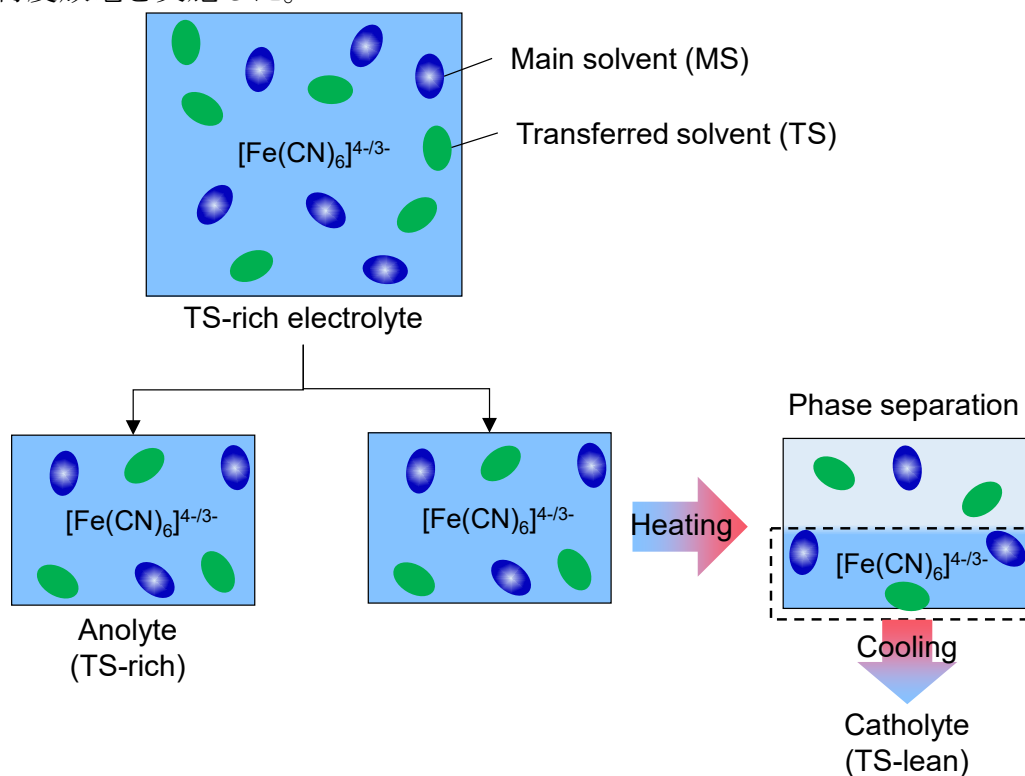


Fig. 5-19. Preparation procedure of the electrolytes.

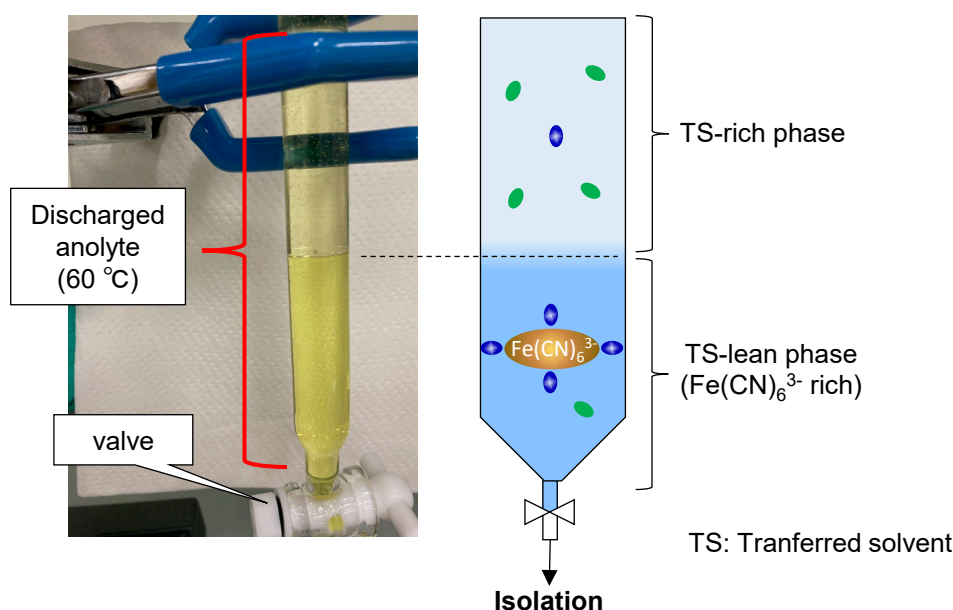


Fig. 5-20. Experimental setup used for the isolation of the TS-rich and lean phases after the thermoresponsive liquid–liquid phase separation. The picture represents the separation process for the water–LT system. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5. 5. 2 実験結果と考察

水–LT系の充放電試験の結果を図 5-21 に示す。初期状態の電解液を通液した時の OCV は 44 mV であった。この OCV は負極電解液と正極電解液の電位差（図 5-22）とほぼ同等であり、妥当な値が得られていると言える。また、図 5-15 に示す相図から負極電解液と正極電解液の LT 濃度を見積もった結果を図 5-23 に示す。負極電解液については、5.5.1 で述べた通り調製した電解液をそのまま用いているため、LT の物質質量比は 0.10 である。正極電解液については、60℃ に加熱した時の LT 低濃度側の液相に相当するため、LT の物質質量比は 0.01 程度と推定される。これらの LT 物質質量比を図 5-11 の横軸に照らし合わせると、負極電解液と正極電解液の電位差は図 5-24 に示すように 33～66 mV になると推定される。図 5-22 に示した電位差は 46 mV で図 5-24 の結果と一致しており、5.5.1 の温度応答相分離によって準備された負極/正極電解液は妥当な電位差を有していると言える。

図 5-22 から、安定して放電できている様子が見て取れる。放電の進行に伴い活物質が消費され、放電電圧が緩やかに低下している。さらに、放電電圧が十分低下した後、温度応答相分離によって充電を行うことで電圧が回復し、1 回目と同様の安定した放電挙動が見られた。この結果から、電解液が温度応答相分離によって良好に再生されていることが分かる。また、水–BE系の充放電試

験結果を図 5-25 に示す。水–BE 系についても同様に安定した充放電挙動を確認することができた。

以上の通り、電解液の温度応答相分離で充電可能な溶媒和差電池を実証することに成功した。

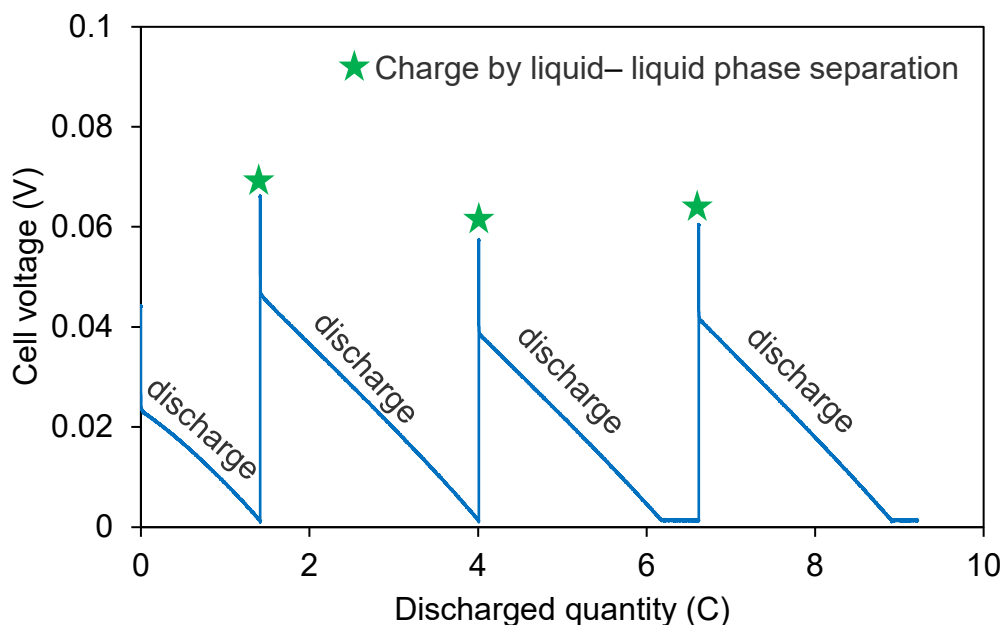


Fig. 5-21. Charge–discharge cycle of the water–LT system. The horizontal axis represents the total discharged quantity during the four discharging processes. For the third and fourth discharges, the flow cell was discharged at the constant voltage of 1 mV after the constant-current discharge to adjust the discharged quantity. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

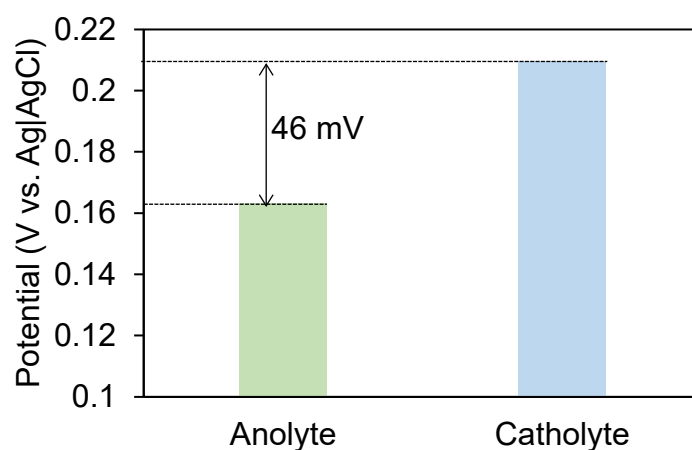


Fig. 5-22. Potential of the anolyte and catholyte in the initial condition of the charge–discharge cycle test for the water–LT system. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

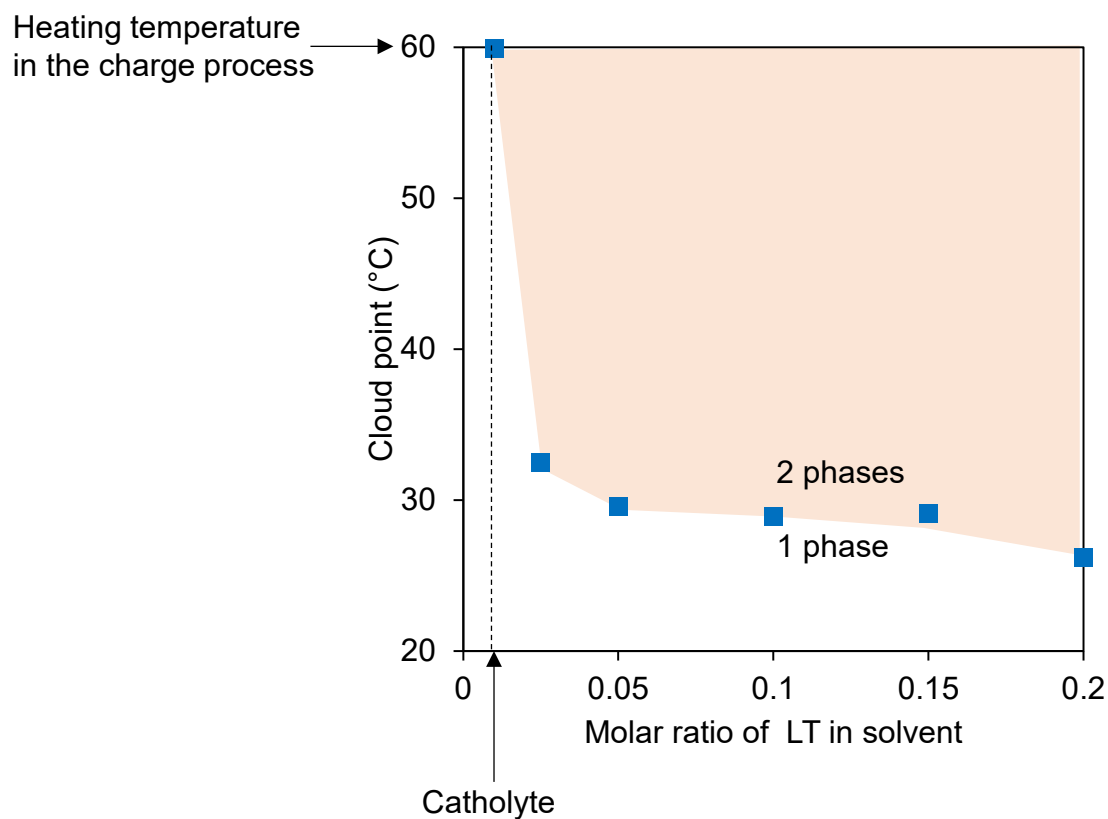


Fig. 5-23. Estimation of LT concentration in the catholyte by using the phase diagram in Fig. 5-15.

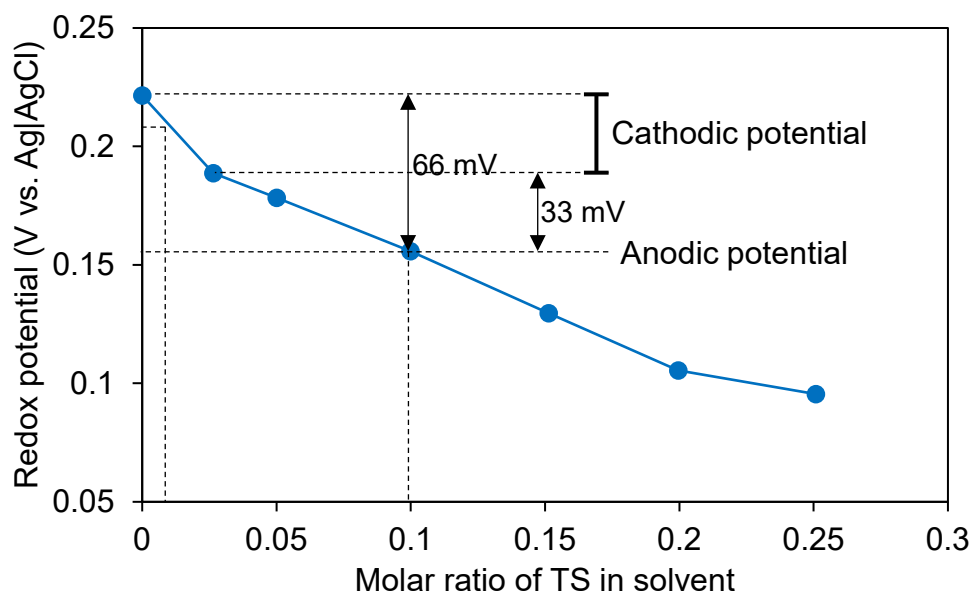


Fig. 5-24. Estimation of the potential difference between the anolyte and catholyte by using Fig. 5-11.

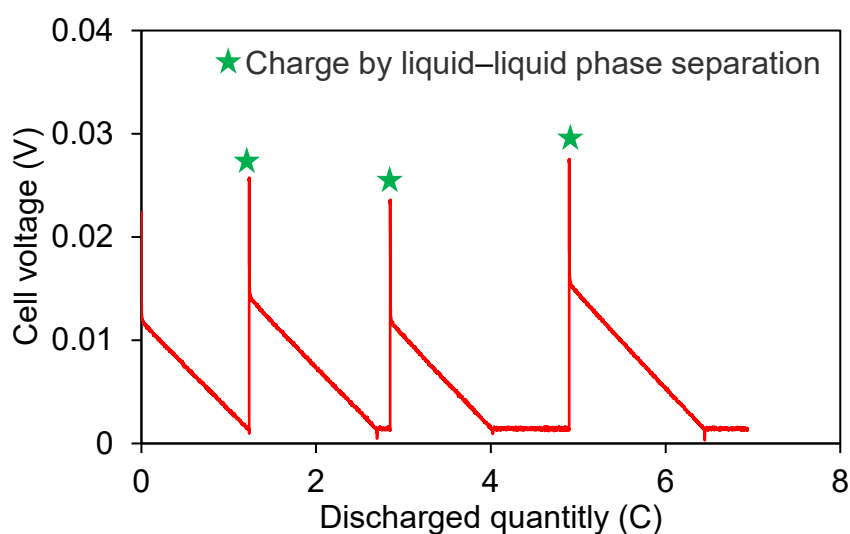


Fig. 5-25. Charge–discharge cycles of the water–BE system. The horizontal axis represents the total discharged quantity during the four discharging processes. For the second, third, and fourth discharges, the flow cell was discharged at the constant voltage of 1 mV after the constant-current discharge to adjust the discharged quantity. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.6 性能評価

5.6.1 出力密度評価に関する実験方法

水–LT 系と水–BE 系について、分極曲線を取得して出力密度を評価した。セルの構成、電解液の準備方法、ポテンショガルバナスタット、電解液の流量は 5.5 節の充放電の実証と同様である。ただし、5.5 節の実証では、初期状態の電解液を充電率 50%相当（酸化体と還元体の濃度比が 1:1）としたが、ここでは満充電状態の電解液を用いて測定を行った。本電池における満充電状態の考え方について、図 5-26 を用いて説明する。まず、負極電解液と正極電解液の電位差がなくなるまで完全放電することで、負極電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の濃度が最大となり、正極電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の濃度が最大となる。完全放電した後に温度応答相分離によって充電すると、負極電解液と正極電解液で $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 濃度の大小は逆転し、負極電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 濃度が、正極電解液では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 濃度が最大化する。したがって、完全放電した後に充電した状態が、本電池にとっての満充電状態となる。本実験では、フローセルの OCV がおよそ 1 mV になるまで放電を行った後に温度応答相分離によって充電した状態を満充電状態として扱った。分極曲線の電圧値は、定電流条件で 2 分間放電した時の最後の 10 秒間の平均値とした。また、各電流値で放電した後、放電と反対向きに電流を流して充電状態を再生してから次の電流値での測定に移行した。

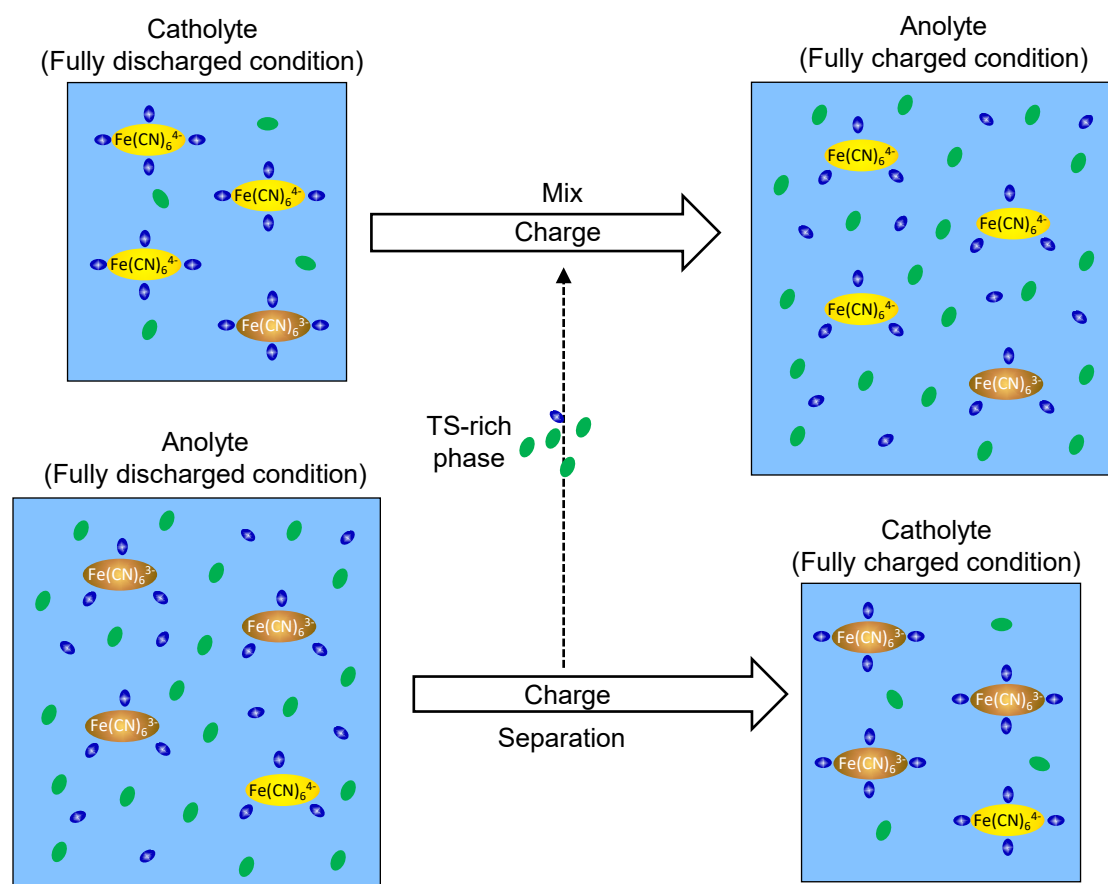


Fig. 5-26. Schematic of electrolytes in fully charged and fully discharged conditions. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5. 6. 2 出力密度評価に関する実験結果と考察

水-LT 系の分極曲線を図 5-27、水-BE 系の分極曲線を図 5-28 に示す。水-LT 系では、OCV は満充電状態で 87 mV であり、最大出力密度は 0.15 W m^{-2} であった。水-BE 系は、5.5.1 で述べたように $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-/3-}$ 濃度を水-LT 系より高くすることができるため、過電圧が小さく大きな電流密度を取り出すことができた。しかし、OCV が水-LT 系よりも低い (39 mV) ために、最大出力密度は 0.08 W m^{-2} に留まった。

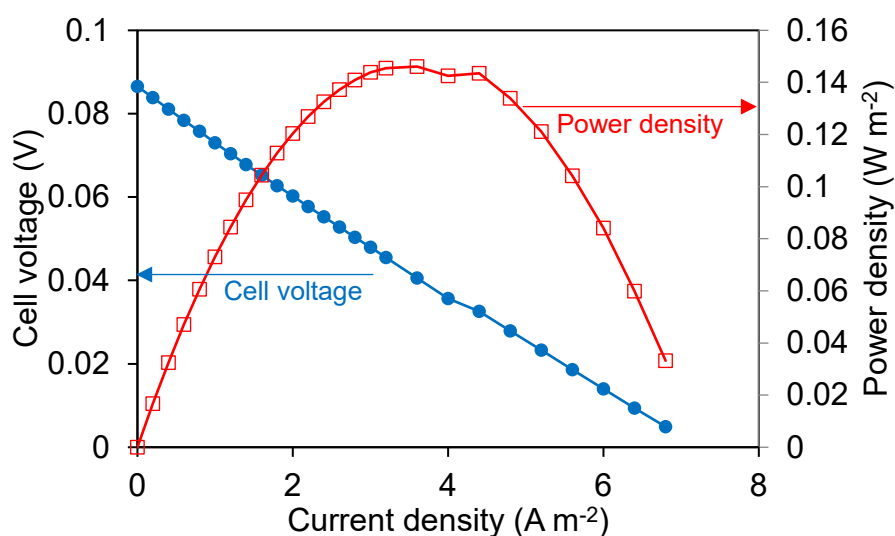


Fig. 5-27. Polarization curve and power density of the water-LT flow cell in the fully charged condition. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

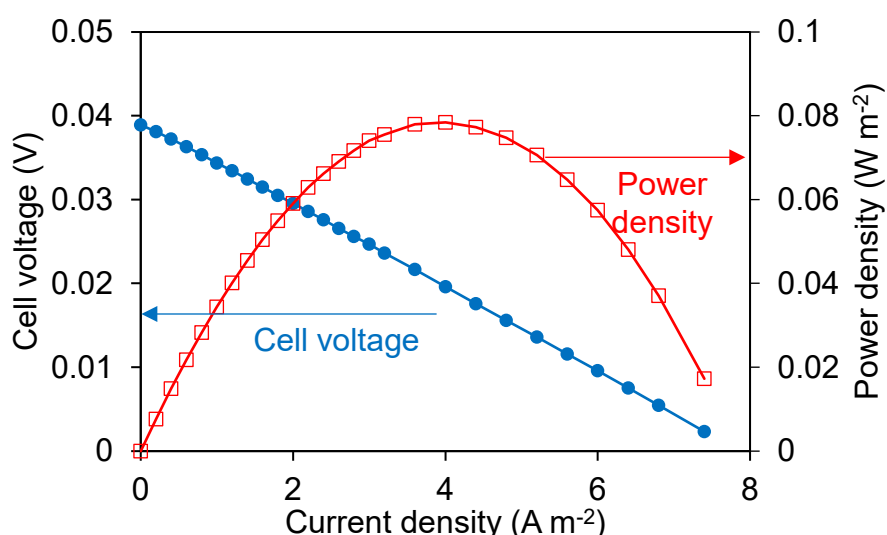


Fig. 5-28. Polarization curve and power density of the water-BE flow cell in the fully charged condition. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5. 6. 3 熱効率評価に関する実験方法

出力密度が大きかった水-LT系を対象として熱効率評価を行った。熱効率 η は以下の式 (5-2) から計算した。

$$\eta = L/Q_{in} \quad (5-2)$$

Q_{in} は高温熱源から供給される熱量、 L は放電反応による電気化学的仕事を指す。

Q_{in} を推定するにあたり、ごく微小な温度差の2流体間で熱交換を可能とする理想的な伝熱条件を仮定した。加えて、放電後の負極電解液の熱容量は相分離前後で変化しないものと仮定した。これらの仮定のもとで、相分離温度までの昇温に必要な顕熱は相分離前後の電解液同士の熱交換によって全量賄うものとした(図 5-29)。したがって、ここでの Q_{in} は放電後の負極電解液の温度応答相分離の潜熱²⁵となる。温度応答相分離の潜熱は、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)により得られる吸熱ピーク面積から推定した。DSCには熱流束型のDSC装置(DSC6220、日立ハイテク)を使用した。試料容器として簡易密封型のアルミのパン(クロメート処理)を使用し、空のパンをリファレンスとした。測定には、30分間25℃で保持した後、2℃ min⁻¹で70℃まで昇温し、70℃で1時間保持する温度制御プログラムを使用した。

L は、満充電状態から完全放電状態に至るまでの放電量とOCVの関係から算出した。つまり、 L は過電圧によるエネルギー損失を除いた理想的な仕事量としている。放電量とOCVの関係は、フローセルでの放電を中断してOCVを測定する操作を繰り返し行うことで求めた。

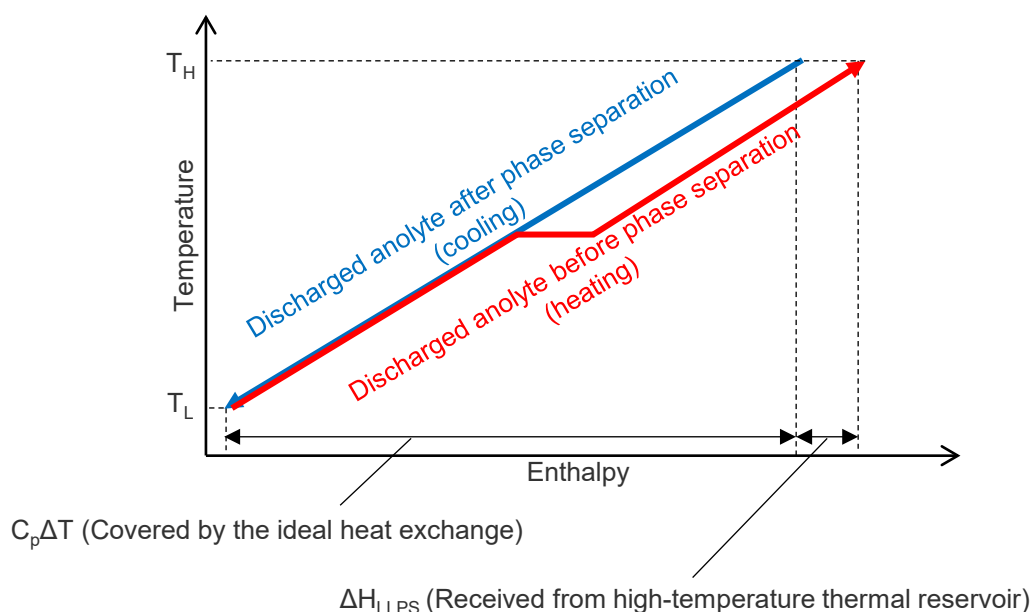


Fig. 5-29. Schematic of the assumption on the heat recovery. The total thermal energy input to induce the liquid–liquid phase separation of the discharged anolyte can be described with the sum of $C_p\Delta T$ and ΔH_{LLPS} . In this figure, C_p , ΔT , and ΔH_{LLPS} denote the heat capacity of the electrolyte, the temperature difference between high- and low-thermal reservoirs, and the change in enthalpy by the thermoresponsive liquid–liquid phase separation respectively. Reproduced from the author’s work (*Sustain. Energy Fuels* 7, 3832–3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.6.4 熱効率評価に関する実験結果と考察

放電後の負極電解液の DSC 結果を図 5-30 に示す。相分離温度付近に現れた吸熱ピーク面積（赤色の領域）から、 Q_{in} は 2.15 J g^{-1} と見積もられた。また、放電量と OCV の関係を図 5-31 に示す。曲線、縦軸、横軸で囲まれた領域（青色の領域）から、 L は $1.94 \times 10^{-2} \text{ J g}^{-1}$ と見積もられた。 Q_{in} と L を式 (5-2) に代入することで、熱効率は 0.9 % と見積もられた。水-LT 系の充電工程では、高温熱源温度 T_H が 60°C 、低温熱源温度 T_L が 23°C であり、これらの熱源によって動作するカルノーサイクルの熱効率は 11.1% となる。したがって本電池の熱効率は、カルノーサイクル比で 8.1% となり、改善の余地があることが示唆される。また、本研究では電解液を外部供給するフロー型の電池を用いているため、電解液を送液するポンプ動力が必要になる。熱効率が低いと放電出力に対してポンプ動力が相対的に大きくなり、供給可能な電力の割合が小さくなることから、実用的な面でも熱効率の向上が必要と考える。

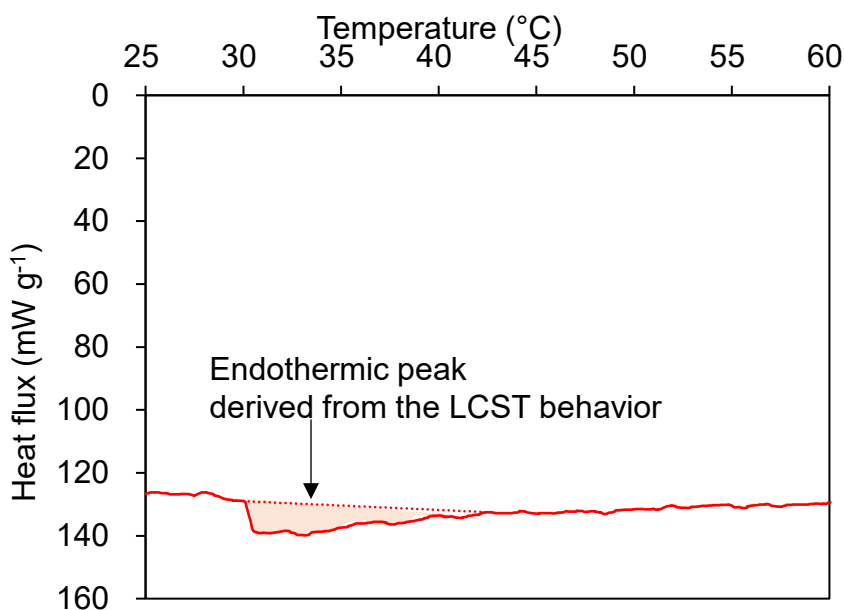


Fig. 5-30. DSC curve of the discharged anolyte of the water-LT system. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

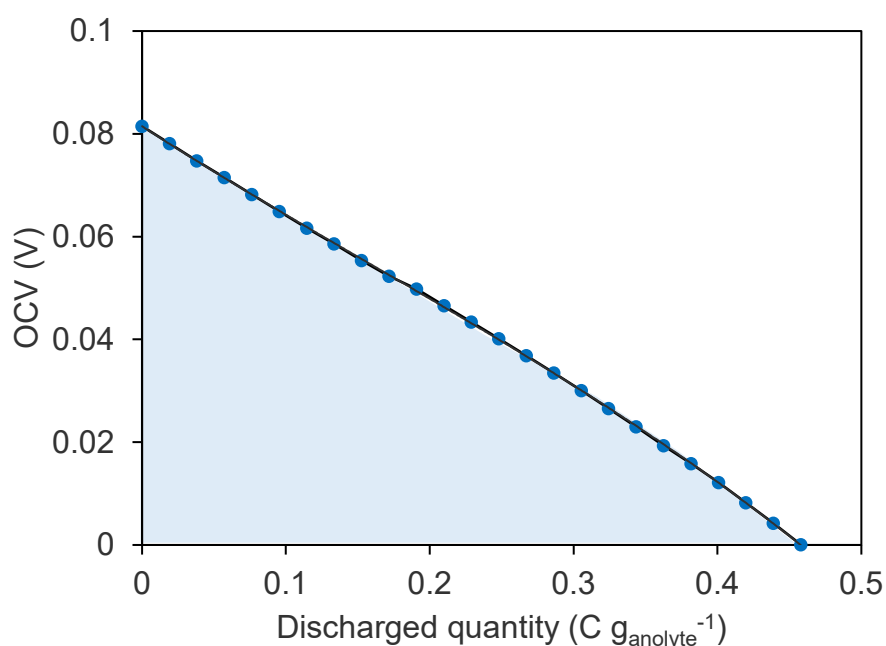


Fig. 5-31. Experimental relationship between the OCV and discharged quantity from the fully charged state to the fully discharged state for the water-LT system. Reproduced from the author's work (*Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023)) with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.7 5章の結論

本章では、溶媒和差電池の充電プロセスである溶媒の移送について、具体的な移送方法は熱力学的に任意であるという特長に基づき、温度応答相分離という新たな充電プロセスを有する溶媒和差電池を考案し、実証を行った。

温度応答相分離を示す電解液として、水-LT系と水-BE系を例に各種実験を進めた。3章の系と同様に、正極-負極間の移送溶媒の濃度差によって電位差が得られることを示した。

電解液の曇点は、水-LT系と水-BE系いずれにおいても活物質 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の濃度が増加するにつれて低下した。曇点を低下させる効果は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ で異なり、この違いが充電に必要な高温熱源、低温熱源の温度 T_H 、 T_L の要件を与えることを示した。また、 T_H と T_L の要件は活物質と溶媒の組み合わせ、濃度などによって柔軟に調整可能であり、幅広い温度範囲の熱源を充電プロセスに利用できる可能性が示唆された。

水-LT系と水-BE系について、温度応答相分離による充電、フローセルを用いた放電からなる充放電サイクルを実証した。 T_H は 60°C (水-LT系)、 70°C (水-BE系) とし、 T_L は両方の系で 23°C とした。いずれの系でも安定した放電が可能であると共に、放電の進行によって電圧が低下した後に温度応答相分

離による充電を行うことで電圧を回復できることを示した。フローセルの最大出力密度は、水-LT系で 0.15 W m^{-2} 、水-BE系で 0.08 W m^{-2} であった。また、水-LT系を対象として充放電サイクルの熱効率を見積もった結果、0.9%であった。

以上より、電解液の温度応答相分離プロセスで充電可能な溶媒和差電池の実証に成功した。

参考文献

1. Qiao, Y., Ma, W., Theyssen, N., Chen, C. & Hou, Z. Temperature-responsive ionic liquids Fundamental behaviors and catalytic applications. *Chem Rev* **117**, 6881–6928 (2017).
2. Takahashi, T., Akiya, K., Niizeki, T., Matsumoto, M. & Hoshina, T. Tunable thermoresponsive UCST-type alkylimidazolium ionic liquids as a draw solution in the forward osmosis process. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **639**, 128372 (2022).
3. Korotkevich, A. A. & Bakker, H. J. Confined Water Molecules in Binary Mixtures of Water and 2,6-Lutidine near Lower Solution Critical Temperature. *Journal of Physical Chemistry B* **125**, 287–296 (2021).
4. Kohno, Y., Saita, S., Men, Y., Yuan, J. & Ohno, H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polymer Chemistry* **6**, 2163–2178 (2015).
5. Zhang, F., Liu, J., Yang, W. & Logan, B. E. A thermally regenerative ammonia-based battery for efficient harvesting of low-grade thermal energy as electrical power. *Energy Environ Sci* **8**, 343–349 (2015).
6. Springer, R. *et al.* An All-Aqueous Thermally Regenerative Ammonia Battery Chemistry Using Cu(I, II) Redox Reactions. *J Electrochem Soc* **168**, 070523 (2021).
7. Vicari, F. *et al.* On the regeneration of thermally regenerative ammonia batteries. *J Appl Electrochem* **48**, 1381–1388 (2018).
8. Wang, W., Shu, G., Tian, H., Huo, D. & Zhu, X. A bimetallic thermally-regenerative ammonia-based flow battery for low-grade waste heat recovery. *J Power Sources* **424**, 184–192 (2019).
9. Maye, S., Girault, H. H. & Peljo, P. Thermally regenerative copper nanoslurry flow batteries for heat-to-power conversion with low-grade thermal energy. *Energy Environ Sci* **13**, 2191–2199 (2020).
10. Korotkevich, A. & Bakker, H. Confined Water Molecules in Binary Mixtures of Water and 2,6-Lutidine Near Lower Solution Critical Temperature. *J Phys Chem B* **125**, 287–296 (2021).
11. Ellis, C. M. The 2-butoxyethanol-water system Critical solution temperatures and

- salting-out effects. *J Chem Educ* **44**, 405–407 (1967).
12. Mayer, U., Gutmann, V. & Gerger, W. *The Acceptor Number-A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents. Monatshefte für Chemie* **106**, 1235-1257 (1975).
 13. Dupont, D., Depuydt, D. & Binnemans, K. Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems Anion Exchange, Mutual Solubility and Thermomorphic Properties. *J Phys Chem B* **116**, 7252–7258 (2015).
 14. Balevicius, V. & Fuess, H. Effect of ions on phase diagrams of binary systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**, 1507–1510 (1999).
 15. Zhao, Q. *et al.* Thermoresponsive magnetic ionic liquids synthesis and temperature switchable magnetic separation. *RSC Adv* **6**, 15731–15734 (2016).
 16. Zhao, Y., Wang, H., Pei, Y., Liu, Z. & Wang, J. Understanding the mechanism of LCST phase separation of mixed ionic liquids in water by MD simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 23238–23245 (2016).
 17. Kohno, Y. & Ohno, H. Temperature-responsive ionic liquid water interfaces-relationship between hydrophilicity of ions and dynamic phase change. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 5063–5070 (2012).
 18. Fukaya, Y., Sekikawa, K., Murata, K., Nakamura, N. & Ohno, H. Miscibility and phase behavior of water-dicarboxylic acid type ionic liquid mixed systems. *Chemical Communications*, 3089–3091 (2007).
 19. Kohno, Y., Arai, H., Saita, S. & Ohno, H. Material design of ionic liquids to show temperature-sensitive LCST-type phase transition after mixing with water. *Aust J Chem* **64**, 1560–1567 (2011).
 20. Fukumoto, K. & Ohno, H. LCST-type phase changes of a mixture of water and ionic liquids derived from amino acids. *Angewandte Chemie, International Edition* **46**, 1852–1855 (2007).
 21. Gouveira, A. S. L. *et al.* Tuning the miscibility of water in imide-based ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 25236–25242 (2020).
 22. Kohno, Y., Deguchi, Y. & Ohno, H. Ionic liquid-derived charged polymers to show highly thermoresponsive LCST-type transition with water at desired temperatures. *Chemical Communications* **48**, 11883–11885 (2012).
 23. Zhao, C., Ma, Z. & Zhu, X. X. Rational design of thermoresponsive polymers in aqueous solutions: A thermodynamics map. *Progress in Polymer Science* **90**, 269–291 (2019).
 24. Zhang, Q. & Hoogenboom, R. Polymers with upper critical solution temperature behavior in alcohol/water solvent mixtures. *Progress in Polymer Science* **48**, 122–142 (2015).

25. Cai, Y. *et al.* Energy-efficient desalination by forward osmosis using responsive ionic liquid draw solutes. *Environ Sci : Water Res Technol* **1**, 341–347 (2015).

6. 結言

本研究では、著者が考案した、活物質の溶媒和自由エネルギー変化によって充放電する新たな原理の電池「溶媒和差電池」について、動作原理の構築および実験的な実証を行った。

2章では、溶媒和差電池の充放電原理を記述した。電解液の溶媒は2種類の物質（主溶媒、移送溶媒）で構成され、正極側/負極側で移送溶媒濃度が異なる。この移送溶媒濃度差によって活物質の溶媒和状態の違いが生じ、起電力を得ることができる。放電後は、移送溶媒を高濃度側の電解液から低濃度側に移送することで、電気化学反応を介さずに充電することができる。このように充電と放電は全く異なるプロセスであるが、いずれも活物質の溶媒和状態の変化をもたらすものであり、逆反応の関係にある。また、溶媒の移送方法は熱力学的には任意であり、選択する移送方法に応じて、熱エネルギーや機械エネルギーなど多様な形態のエネルギーを充電に利用することができる。

3章では、溶媒和差電池の充放電原理の実証実験について述べた。活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ 、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとし、電解液の移送溶媒濃度の差異によって起電力が発現することを示した。また、フローセルを用いて安定した放電が可能であることを示した。さらに、気化・凝縮プロセスによってアセトンを高濃度側から低濃度側へ移送することで、放電後の電解液を充電状態に再生できることを示した。以上の通り、溶媒和差電池の充放電原理の妥当性を実験的に示すことに成功した。加えて、溶媒和差電池の起電力の向上方策について、活物質を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ とした系を対象として検討した。アクセプタ数の差が大きい主溶媒と移送溶媒を組み合わせることで大きな起電力が得られる傾向があることを示した。

4章では、溶媒和差電池の高性能化に向けて、活物質 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ 濃度の向上、過電圧の支配因子解明に係る基礎的な検討を行った。活物質高濃度化に関して、水/アセトン系を対象として検討を行い、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の対となる陽イオンの置換によってアセトン高濃度環境下（負極電解液）での沈殿生成を抑制できることを示した。これにより、対イオンの種類を最適化することで $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4/3-}$ の高濃度化と高起電力化（負極電解液のアセトン高濃度化）を両立できる可能性が示唆された。過電圧に関しては、高い起電力が得られる DMSO/水系を対象として検討を行った。フローセルを用いた放電試験の結果、OCVは0.59 V、最大出力密度は 0.85 mW cm^{-2} であり、大きな過電圧が見られた。対称セルの交流インピーダンス測定によって過電圧の支配因子の抽出を試みたところ、水が低濃度の環境下におけるセパレータ（陰イオン交換膜）のオーム抵抗の増大、水が高濃度の環境下における電荷移動抵抗の増大が示唆された。以上の結果から、将

来的な高性能化に向けて、各種抵抗を抑制できる電解液組成の検討、および電池材料（電極、セパレータ）の探索が求められることを示した。

5 章では、溶媒和差電池の充電プロセスである溶媒の移送方法の新たな選択肢を示すことを目的として、電解液の温度応答相分離によって充電できる溶媒和差電池を考案し、実験的な実証を行った。温度応答相分離を示す電解液として、主溶媒を水、移送溶媒を 2,6-ルチジン (LT) とした水-LT 系と、主溶媒を水、移送溶媒を 2-ブトキシエタノール (BE) とした水-BE 系を例に、実証を進めた。3 章の系と同様に、正極-負極間の移送溶媒 (LT または BE) の濃度差によって電位差が得られることを示した。また、温度応答相分離による充電プロセスを介して繰り返し充放電できることを実証した。最大出力密度は、水-LT 系で 0.15 W m^{-2} 、水-BE 系で 0.08 W m^{-2} であった。水-LT 系を対象として充放電サイクルの熱効率を見積もった結果、 0.9% であった。従来の **Thermally regenerative battery** では充電のために溶媒の蒸発器や凝縮器が必要でありシステムが複雑となるが、温度応答相分離によって充電できる溶媒和差電池では蒸発器や凝縮器が不要である。なお、温度応答相分離を示す溶媒の組み合わせは多数報告されており、電解液の設計（主溶媒、移送溶媒、活物質の組み合わせ）には多様な候補が考えられる。電解液の設計次第で液-液相分離に用いる高温熱源温度と低温熱源温度の要件を変えることが可能であり、様々な温度域の熱源を充電に利用できる。他の電解液系を広く探究することで将来的な性能向上も期待できる。

以上に示した通り、著者が着想した溶媒和差電池について、動作原理の構築および実験的な実証という本研究の目的を達成した。

本研究に係る業績一覧

原著論文

- Y. Matsui, Y. Maeda, M. Kawase, T. Suzuki and S. Tsushima. Flow battery recharging by thermoresponsive liquid-liquid phase separation. *Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023).
- Y. Matsui, M. Kawase, T. Suzuki and S. Tsushima. Electrochemical cell recharging by solvent separation and transfer processes. *Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022).

国際会議

- Y. Matsui, Y. Maeda, M. Kawase, T. Suzuki and S. Tsushima. Flow battery driven by a difference in solvation toward the effective use of diverse forms of energy. *243rd ECS Meet. Abstr.* A03-0774 (2023).

国内会議

- 松井陽平, 前田有輝, 河瀬誠, 鈴木崇弘, 津島将司. 溶媒和差フロー電池の高出力密度化に向けた基礎的検討. 熱工学コンファレンス 2023 (神戸大学), A235 (2023).
- 松井陽平, 河瀬誠, 前田有輝, 鈴木崇弘, 津島将司. 溶媒和差電池の活物質高濃度化に向けた基礎的検討. 熱工学コンファレンス 2022 (東京大学), D123 (2022).

特許

- Y. Matsui and M. Kawase. Power generation system using difference in potential caused by different solvents, and power generation method using difference in potential caused by different solvents. WO2022149455A1 (PCT application).
- 松井陽平, 河瀬誠. 異種溶媒による電位差を用いた発電システム、異種溶媒による電位差を用いた発電方法. 特開 2022-107506.

謝辞

本研究を進めるにあたり、大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 津島 将司教授から沢山のご指導をいただき、新たなエネルギー変換技術を構築するうえで熱力学の基本に立ち返ることの重要性を学びました。研究成果の伝え方や今後の研究の広げ方など、研究活動全般に係るご助言をいただき、研究者として成長させていただきました。さらに、博士後期課程入学前になりますが、特任研究員としてバナジウムレドックスフロー電池の研究に従事した経験は、本研究の着想に至るうえで不可欠であったと考えます。心から感謝の意を表します。大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 赤松 史光教授、芝原 正彦教授には、本研究の結果だけでなく、これから研究を広げて社会貢献に繋げるうえで重要となる研究課題について議論させていただきました。厚くお礼申し上げます。大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 鈴木 崇弘講師には、本研究の議論に加えて、論文の書き方や口頭発表での伝え方など研究者に不可欠な技術についてご指導いただきました。また、東京工業大学 修士課程在学時には、研究室の先輩・後輩の間柄で固体高分子形燃料電池の評価技術を直接ご指導くださり、その技術を活かして本研究を遂行することができました。また、研究に取り組む姿勢から研究の厳しさと楽しさを学ばせていただきました。心よりお礼申し上げます。

電力中央研究所 エネルギートランスフォーメーション研究本部 伊藤 茂男研究アドバイザー、原 三郎副本部長には、本研究課題の立ち上げ段階から温かいご支援をいただきました。飯塚 政利研究統括室長、山本 融分野統括、梶谷 史朗部門長には、本研究の遂行にあたり激励とご指導をいただくと共に、社会実装に繋げる道筋について深く議論させていただきました。深くお礼申し上げます。電力中央研究所 エネルギートランスフォーメーション研究本部 河瀬 誠研究推進マネージャーには、新たなエネルギー変換デバイスの創出への挑戦を初期段階から強くサポートしていただきました。さらに、溶媒和差電池の考案に繋がるまで数々の議論を共にさせていただきました。深く感謝の意を表します。電力中央研究所 エネルギートランスフォーメーション研究本部 前田 有輝主任研究員には、電気化学の広く深い素養を武器に本研究の遂行にあたり、研究結果の議論を始め多大なご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

最後に、研究者の道を志すことに温かく理解を示してくれた両親、私を毎日温かい笑顔で迎え、支え続けてくれた妻 文菜、娘 七海、七槻に心から感謝の意を表します。