

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06839

研究課題名(和文)放射線グラフト陽・陰イオン交換膜の輸送特性解明と逆電気透析発電への応用

研究課題名(英文) Analysis of transport properties of radiation-grafted cation and anion exchange membranes and their application to reverse electro dialysis

研究代表者

澤田 真一 (Sawada, Shin-ichi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員(定常)

研究者番号：70414571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：放射線グラフト法によってカチオン交換膜(CEM)とアニオン交換膜(AEM)を作製し、それらを逆電気透析(RED)発電に適用した。フッ素樹脂基材膜へのガンマ線照射後、スチレンのグラフト重合とスルホン化でCEM、クロロメチルスチレンのグラフト重合と四級化でAEMを作製した。CEMとAEMの膜抵抗は、イオン交換容量と共に急激に低下した。最低抵抗のCEMとAEMを5枚ずつ用いてRED発電試験を行った。市販CEM・AEMを用いた場合よりも、優れた発電出力が得られた。放射線グラフトCEM・AEMがRED膜として有望であることを実証できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

逆電気透析発電は、海水と淡水から電気を生産する極めてクリーンな再生可能エネルギーである。これまで、RED発電の出力を上げるため、電気抵抗の低いカチオン交換膜(CEM)とアニオン交換膜(AEM)が模索されていた。本研究により、放射線グラフト重合法で作製した低抵抗のCEMとAEMを用いると、従来市販膜の場合と比べ、発電出力を大幅に向上できることがわかった。RED発電の産業実用化、ひいては再生可能エネルギーの普及に貢献し得る成果として、社会的な意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：I developed the cation exchange membranes (CEMs) and anion exchange membranes (AEMs) by a radiation grafting method and then applied them for reverse electro dialysis (RED). CEMs were prepared by grafting of styrene into ethylene-co-tetrafluoroethylene (ETFE) base films and subsequent sulfonation. AEMs were prepared by grafting of chloromethylstyrene into ETFE films and subsequent quaternization. The resistance of the prepared CEMs and AEMs dramatically decreased with increasing the ion exchange capacity (IEC). The minimum resistance of the CEM and AEM was considerably lower than those of the commercial CEM and AEM. Five pairs of the grafted CEMs and AEMs were used for the RED. The high- and low-concentration sodium chloride solutions were supplied to the RED cell. The output power density was significantly higher than the cell employing the commercial CEMs and AEMs. It was demonstrated that the radiation-grafted CEMs and AEMs were suitable for RED application.

研究分野：膜分離工学、電気化学、放射線化学

キーワード：逆電気透析発電 放射線グラフト法 カチオン交換膜 アニオン交換膜 膜抵抗

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

逆電気透析発電(Reverse ElectroDialysis, RED)は、再生可能エネルギーを利用した新しい発電法として注目されている^[1]。RED 発電では、カチオン交換膜(Cation Exchange Membrane, CEM)とアニオン交換膜(Anion Exchange Membrane, AEM)が交互に並んだセルに海水と淡水を供給する。両者の塩濃度差を駆動力とし、海水層の Na^+ は CEM、 Cl^- は AEM を透過して淡水層に自発的に移動する。セル両端の電極でイオン輸送による電子授受反応(電極反応は電極の種類に応じて異なる)が生じ、外部回路を通じて電力を取り出すことができる。RED 発電は、温室効果ガスや環境汚染物質を一切排出しない、発電量は天候に左右されない(この点で太陽光・風力発電とは違う)、燃料となる海水と淡水は豊富に存在する、などの利点をもつ。

現在の RED 発電の主な問題は、CEM・AEM が高価なこと、発電出力が不十分なことである。(i)膜の製造コスト < 5.5 US ドル/ m^2 、(ii)最大出力密度 > 2.2 W/m^2 (塩濃度 0.5 mol/L の海水と淡水を用いた場合)という 2 つの課題を達成できれば、RED の発電コストは太陽光発電の約 3 分の 1 になると試算され^[2]、産業実用化への道が拓かれる。最近では、市販 CEM・AEM のペアを利用し、装置仕様(膜のサイズとペア数、膜間の距離、電極材料など)の改良・大型化や、運転条件(供給海水・淡水の濃度と温度、供給圧など)の最適化が活発に行われており、最大出力密度は 1.2 - 1.3 W/m^2 にまで向上している^[1-3]。

RED セルの中枢部材は当然ながら CEM と AEM であるが、その新規開発に取り組む研究はそれほど盛んではない。RED 用の CEM・AEM には、低い膜抵抗、十分な機械的強度、優れた化学的安定性などの特性が要求される。これらの特性を満たす新規 CEM・AEM の開発も重要である。

2. 研究の目的

本研究では、量研機構が長年培ってきた放射線グラフト重合法を駆使し、RED 用の CEM・AEM を開発することを目的とした。本手法では、基材高分子膜に対してカチオンまたはアニオン伝導性グラフト鎖を導入する。基材に用いられる高分子の種類は多岐に渡るうえ、グラフト鎖の導入量に応じてイオン交換容量(Ion Exchange Capacity, IEC)を広範囲で制御できる。本手法による CEM・AEM の製造が産業化された場合、大量生産による膜の製造コストは 5.8 US ドル/ m^2 にまで下がると予測されている(上述の課題(i)をほぼ達成)^[4]。本研究では、はじめに多様な条件で CEM・AEM を作製し、その最重要特性である膜抵抗を測定する。低抵抗を示す CEM・AEM を用いて RED 発電試験を実施して発電性能を評価する。

3. 研究の方法

(1) CEM と AEM の作製と特性評価

化学的に安定な高分子としてエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜(厚さ 50 μm)を基材に用いた。CEM と AEM は図 1 に示す手順で行った。はじめに ETFE 膜に対して 10 kGy のガンマ線を照射した後(高崎量子応用研究所のコバルト 60 ガンマ線照射施設を利用)、スチレンまたはクロロメチルスチレン(CMS)のグラフト重合を行った。グラフト前の膜重量 W_0 とグラフト後の膜重量 W_1 から、(1)式でグラフト率を算出した。

$$\text{グラフト率} = 100 (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

グラフト重合時間を最大 24 時間までの範囲で調節することによって、スチレンと CMS のグラフト率を広範囲で制御した。

次に、スチレングラフト膜を 0.2 mol/L クロロスルホン酸のジクロロエタン溶液に 50 で 8 時間浸漬してスチレンユニットをスルホン化した後、加水分解を行って CEM を作製した。一方、CMS グラフト膜を 30% トリメチルアミン水溶液に室温で 8 時間浸漬して CMS ユニットを四級化し AEM を作製した。CEM と AEM の IEC(乾燥膜重量あたりのイオン交換基の物質質量)は、それぞれ水酸化ナトリウムと塩酸を用いた中和滴定法で測定した。

CEM と AEM の膜抵抗は 2 端子 AC インピーダンス法によって測定した。2 室型セルの中央に CEM または AEM を配置し、両室を 0.5 mol/L 食塩水で満たした。この状態で両室の白金黒電極に交流電圧(振幅: 100 mV、周波数 100 kHz)を印加し、膜と食塩水の合計抵抗 R_{Total} を測定した。次いで膜を外して食塩水のみ抵抗 R_{Sol} を測定した。 R_{Total} から R_{Sol} を差し引くことで正味の膜抵抗を算出した。

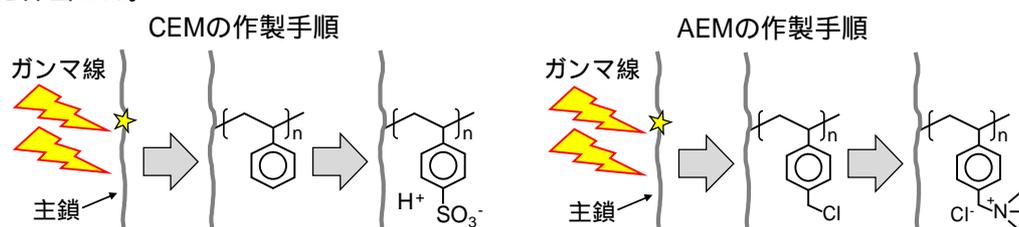


図 1 放射線グラフト重合法による CEM と AEM の作製手順

(2) RED 発電試験

RED 発電試験には、放射線グラフト法で作製した CEM と AEM を 5 枚ずつ用いた。これらを図 2 に示す発電試験セル(電極: Ag|AgCl、有効膜面積: 22 cm²、膜間の距離: 300 μm)に装着した。温度 25 °C の 0.5 mol/L 食塩水をモデル海水、 $4.3 \times 10^{-3} \sim 9.3 \times 10^{-2}$ mol/L 食塩水をモデル淡水として試験セルに循環供給した。セルに接続された外部負荷の抵抗値を変えることで、電流密度を 0 ~ 15 A/m² の範囲で制御し、セル電圧を測定した。

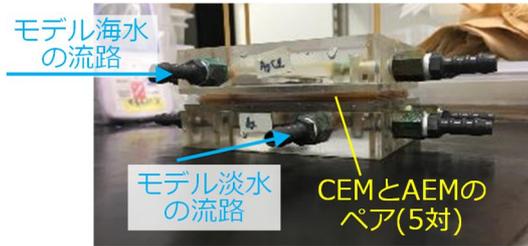


図2 RED試験セルの外観

4. 研究成果

(1) CEM と AEM の特性

放射線グラフト法では、スチレンのグラフト率を 12 ~ 63%、CMS のグラフト率を 8.5 ~ 49% の範囲で制御できた。図 3 に示すように、スチレングラフト膜のスルホン化によって IEC=0.79 ~ 2.4 mmol/g の CEM、CMS グラフト膜の四級化によって IEC=0.39 ~ 1.6 mmol/g の AEM を作製できた。ここで図中の実線は、全てのスチレンユニットまたは CMS ユニットが、それぞれスルホン化・四級化されたという仮定に基づく IEC の理論値である。IEC の実測値と理論値の比であるスルホン化率は 87% 以上、四級化率は 77% 以上を示した。

作製した CEM と AEM の IEC と膜抵抗の関係を図 4 に示す。IEC の上昇と共に膜抵抗は急激に低下し、CEM では IEC=2.4 mmol/g のときに最低値 0.28 Ω cm² に達した。この値は市販 CEM である CMX((株)アストム製)の抵抗値 2.7 Ω cm² よりも 90% も低かった。一方 AEM では、IEC=1.6 mmol/g のときに最低値 0.39 Ω cm² に達した。この値は、市販 AEM である AMX((株)アストム製)の抵抗値 2.2 Ω cm² よりも 82% も低かった。市販膜よりも膜抵抗が低かったことの原因としては、(i)イオン交換容量が高いこと、(ii)膜厚が 80 ~ 85 μm と薄いこと(CMX の膜厚: 168 μm、AMX の膜厚: 156 μm)の 2 点が挙げられる。どちらも放射線グラフト重合法の利点が活かされた結果である。最低抵抗の CEM(0.28 Ω cm²)の重量含水率は 57%、最低抵抗の AEM(0.39 Ω cm²)の重量含水率は 46% であった。両者は含水膨潤するものの、RED 発電試験に供するうえで十分な機械的強度を有していた。

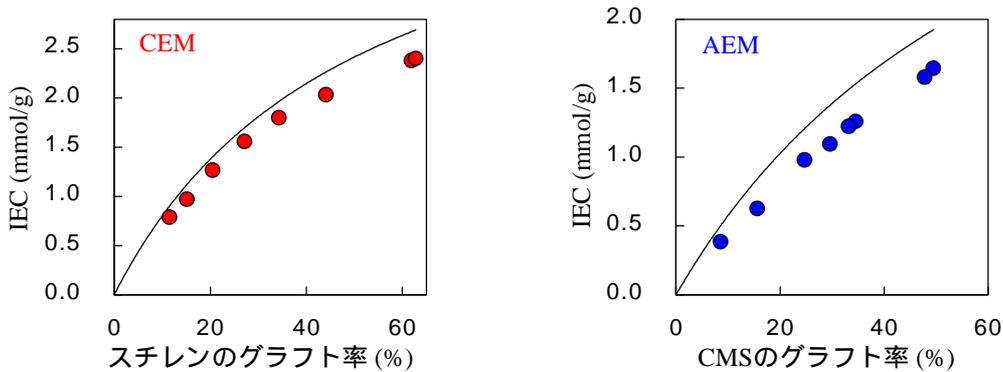


図3 CEM と AEM におけるグラフト率と IEC の関係

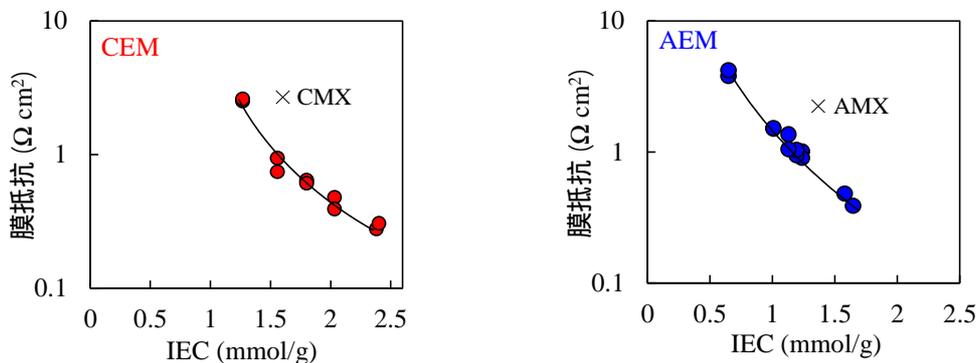


図4 放射線グラフト法で作製した CEM と AEM の IEC と膜抵抗の関係

(2) RED 発電性能

発電試験には、放射線グラフト法で作製した最低抵抗の CEM(0.28 Ω cm²)と最低抵抗の AEM(0.39 Ω cm²)を 5 枚ずつ用いた。4.3 × 10⁻³ mol/L 食塩水をモデル淡水として用いたときの電流密度とセル電圧の関係を図 5 に示す。セル電圧は電流密度 0 A/m²(開放回路)において 0.95 V であり、モデル海水/モデル淡水の塩濃度差から Nernst の式で求めた理論起電圧 1.22 V よりも低かった。この原因として、CEM と AEM の輸率が 1 より小さいこと、Na⁺ と Cl⁻ の活量係数が 1 より小さいこと、などが挙げられる。セル電圧は電流密度が上がるとともに単調に低下した。使用した膜 1 枚あたりの出力密度を(2)式から算出し、同図の右軸にプロットした：

$$\text{出力密度(W/m}^2\text{)} = \text{セル電圧} \times \text{電流密度} / N \quad (N: \text{膜の総数}(=10)) \quad (2)$$

出力密度は電流密度に対して上に凸のカーブを描き、8.2 A/m²のときに最大出力密度 P_{MAX}=0.39 W/m²に達した。これは市販膜の CMX と AMX を用いたときの P_{MAX} の 1.3 倍であり、低抵抗膜による発電出力の向上を実証できた。

モデル淡水の塩濃度を変えたときの P_{MAX} を図 6 に示す。いずれの塩濃度においても、放射線グラフト CEM・AEM を用いた場合の方が、CMX・AMX を用いた場合よりも P_{MAX} は高かった。塩濃度が 4.3 × 10⁻³ mol/L から 2.3 × 10⁻² mol/L へと高くなると、淡水層の電気抵抗が低下するので P_{MAX} は増大し、最大値 0.63 W/m²に達した(CMX・AMX の場合の 1.3 倍)。塩濃度が一層高くなると、海水層と淡水層の塩濃度比が小さくなり、理論起電圧が低下することに起因して P_{MAX} は減少した。

本研究により、従来膜と比較し、放射線グラフト CEM・AEM が RED 発電への応用に適していることを明らかにできた。RED 発電の将来の産業実用化に寄与し得る成果と位置づけられる。ただし、本 RED 試験の P_{MAX} は「1. 研究開始当初の背景」で述べた課題(ii)の目標値 2.2 W/m² よりも遥かに小さかった。この主な原因は、用いたセルが小型の試作機であり、装置仕様が最適化されていないからである。本助成事業終了後は、21 × 30 cm(A4 判)以上の大型サイズの CEM・AEM を作製し、仕様・構造が大幅に改良された大規模 RED セルへの実装と発電試験を行う予定である。

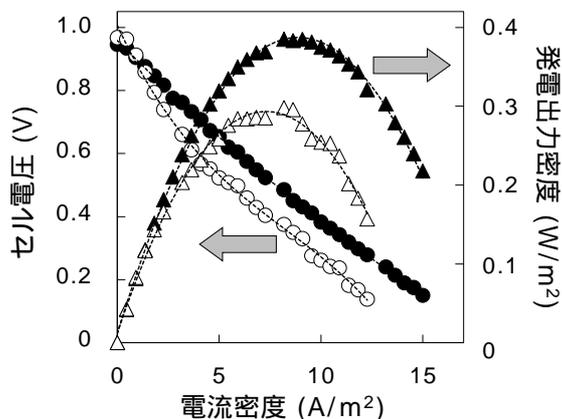


図5 セル電圧および発電出力密度と電流密度の関係 (●, ▲:放射線グラフトCEM・AEM, ○, △:CMX・AMX)

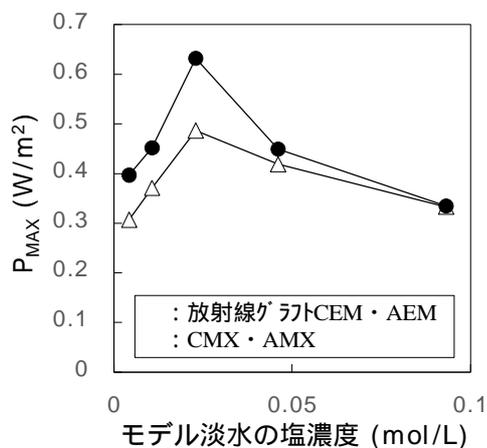


図6 P_{MAX}とモデル淡水の塩濃度の関係

参考文献

- [1] R. Tufa *et al.*, “Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage”, *Appl. Energy* 225 (2018) 290.
- [2] A. Daniilidis *et al.*, “Upscale potential and financial feasibility of a reverse electrodialysis power plant”, *Appl. Energy* 119 (2014) 257.
- [3] J. Veerman *et al.*, “Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density”, *J. Membr. Sci.* 343 (2009) 7.
- [4] L. Gubler *et al.*, “Radiation grafted membranes for fuel cells: Strategies to compete with PFSA membranes”, *ECS Trans.* 58(1) (2013) 149.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shin-ichi Sawada, Mitsuaki Goto, Hiroshi Koshikawa, Akane Kitamura, Mitsuru Higa, Tetsuya Yamaki	4. 巻 in press
2. 論文標題 Ion and water transport properties of cation exchange membranes prepared by heavy-ion-track grafting technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation science and technology	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1080/01496395.2019.1648510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 澤田真一、安保貴和、匠伸弥、安川政宏、垣花百合子、比嘉充、前川康成	4. 巻 146
2. 論文標題 放射線グラフト陽・陰イオン交換膜を用いた逆電気透析装置の発電性能	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 放射線と産業	6. 最初と最後の頁 28-29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 澤田真一、安保貴和、安川政宏、垣花百合子、比嘉充、前川康成
2. 発表標題 放射線グラフト陽・陰イオン交換膜を用いた逆電気透析発電
3. 学会等名 膜シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤田真一、安保貴和、匠伸弥、安川政宏、垣花百合子、比嘉充、前川康成
2. 発表標題 放射線グラフト陽・陰イオン交換膜を用いた逆電気透析装置の発電性能
3. 学会等名 第17回放射線プロセスシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤田真一、安川政宏、比嘉充、前川康成
2. 発表標題 逆電気透析発電用放射線グラフト陽イオン交換膜の水・イオン輸送特性
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shin-ichi Sawada, Masahiro Yasukara, Mitsuru Higa, Yasunari Maekawa
2. 発表標題 Preparation of cation and anion exchange membranes for reverse electrodialysis by radiation-induced grafting method
3. 学会等名 5th International Conference on Nanotechnology and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 匠伸弥、澤田真一、垣花百合子、比嘉充、前川康成
2. 発表標題 放射線グラフト重合法により作製したイオン交換膜の特性評価
3. 学会等名 膜シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	前川 康成 (Maekawa Yasunari) (30354939)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所・副所長 (82502)	