

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510097

研究課題名(和文)不均一架橋構造を有する親水性イオン交換膜を用いた逆電気透析発電システムの開発

研究課題名(英文) Reverse Electrodialysis system using hydrophilic ion exchange membranes having heterolytic crosslinking structure

研究代表者

遠藤 宣隆 (ENDO, Nobutaka)

山口大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40314819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：市販の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を一对として交互に重ね、その間に溶液流路となるスペーサーで挟み、RED膜スタックとした。測定した電流-電位(I-V)曲線から算出した最大出力密度 $P_{max}$ は、どちらのスタックも海水/淡水濃度比 $r$ の増加とともに増加し、 $r=15-20$ 近傍において最大値(約 $0.45 \text{ W/m}^2$ )を示した後、減少した。これは $r$ が大きいくほど濃度差が大きく、高い起電力を示し、出力が増大するが、最大値以降では河川水の溶液抵抗の増大が顕著となり、 $P_{max}$ は低下した。また、市販の電気透析装置を改修した大型のRED発電セルでの発電試験もを行い、小型セルと同様の挙動を示すことが確認された。

研究成果の概要(英文)：The RED test system consists of cation exchange membranes and anion exchange membranes that are piled in an alternating between a cathode and an anode. The open circuit voltage and the maximum power density ( $P_{max}$ ) of the RED system increase with increasing the salt concentration ratio ( $r$ ) between the simulated sea and river water solutions. It is due to the higher  $r$  leads to the high electromotive force across the CEMs and AEMs. However, the overhigh  $r$  value leads to the higher electrical resistance at the simulated river water side due to the lower salt concentration. Thus,  $P_{max}$  decreases with increasing  $r$  value.  $P_{max}$  has a maximum value of  $0.4 \text{ W/m}^2$  when  $r=15-20$ . The large RED system converted from commercially available ED stacks is also evaluated. The large RED system indicates similar behavior with that of small stacks.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・エネルギー関連化学

キーワード：逆電気透析 イオン交換膜 海水濃度差発電

## 1. 研究開始当初の背景

環境に優しい自然エネルギーのひとつとして、逆電気透析システム(RED)がある。これは海水と淡水の濃度差によるイオン輸送エネルギーを膜電位として、直接電気エネルギーにして取り出すシステムである。河川水と海水の混合に伴って発生する希釈エネルギーは、全世界で  $2.43 \times 10^9$  kW と試算されている。このエネルギーを電気として取り出す自然エネルギーの一種で、低い環境負荷で電気エネルギーを得られる。現在代表的な自然エネルギーである風力や太陽光に特有な時間変動がほとんどなく、設備面積が小さいという特徴を有する。

海水濃度差発電は 50 年前に浸透圧発電(PRO)や逆電気透析(RED)の技術が理論化されているが、膜技術により発電が可能になったのは最近になってからである。RED の実用化には、5000 ~ 20000 枚のイオン交換膜を直列に並べる必要があるため、(1)高いイオン選択透過性、(2)低い膜抵抗、(3)耐膜汚染性、(4)低い膜コストを持つ膜の開発が必要不可欠である。しかし市販のイオン交換膜は、より高い塩選択透過性と高い流束を得るのは難しく、耐膜汚染性が低く、RED に適さない。さらに RED が他の再生可能エネルギーに対抗するためには、さらなる性能向上と現在 1 m<sup>2</sup> あたり 100 ドル超の浸透膜価格を 1 ドルほどに低減させる必要がある。

これまでに親水性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)と高分子電解質をブレンドして、不均一な架橋構造を形成した各種イオン交換膜を低コストで作成する方法を開発し、これらの膜の特性評価を行ってきた。荷電基を導入した PVA 共重合体を用いて調製したイオン交換膜は Nafion 類似のナノクラスター構造を有し、低抵抗、高選択透過性を示した。

これらの研究成果に基づいて、高い機械的強度を持つ PVA ベースのイオン交換膜層を多孔性支持膜上に形成させることで、RED の実用化に不可欠な高いイオン透過性と低膜抵抗を有する RED 用陽イオン/陰イオン交換膜が得られるとの着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では RED の実用化に不可欠な、高いイオン選択透過性と低膜抵抗を有する膜を開発するため、親水性高分子の PVA をベースにした、RED 用陽イオン交換膜/陰イオン

交換膜を作製する。膜マトリクスに PVA を用いることで、膜荷電構造や架橋構造を製膜後に制御することができ、この膜構造と膜性能の関係を検討することで高性能なイオン交換膜の開発が期待できる。

また、PVA は高い機械的強度を持つため、薄膜化により膜抵抗を低減させることができる。そこで多孔質支持体上にイオン交換薄膜を形成した複合イオン交換膜の開発を検討する。複合イオン交換膜の表面および断面の構造を電子顕微鏡により観察し、膜構造の違いによる膜内の濃度分極等への影響を検討し、RED に最適な支持体 - 荷電膜構造もあわせて検討する。

そして、これらの膜を用いた RED テストシステムを設計・作製し、RED 発電システムに最適な膜作成条件や運転条件の検討を行う。さらに RED 発電システムを構築した場合の設置条件や運転条件に対する発電効率についてもシミュレーションにより検討する。

## 3. 研究の方法

図 1 に本研究で使用した RED スタックの概略図を示す。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を 1 対として交互に重ね、対数を 10 対、有効膜面積を 88 cm<sup>2</sup> としてスタックセルを作製した。膜間距離は 0.5 mm とした。スタック内には模擬海水 (0.5 M NaCl) と種々の濃度に変化させた模擬河川水を種々の濃度、流量で流通させた。スタックの両端に銀塩化銀電極を配置し、電極溶液として 3.0 M NaCl を流通させた。以上の条件で作製した RED スタックに関数発生器を装備したポテンシオ/ガルバノスタット(北斗電工、HAB-151)を接続し、電流 - 電位曲線をデータレコーダ(Graphtec、GL200)により記録することで発電特性評価を行った。

大型の発電セルは市販の電気透析装置(アストム社製、AC-10-200 型)の送液部分を改

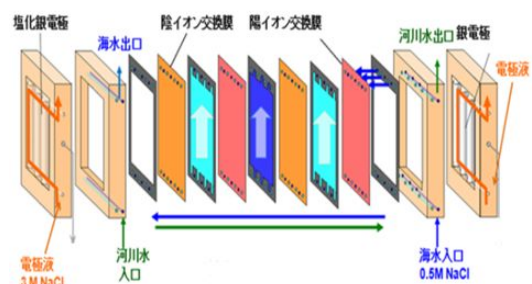


図 1 RED 発電セルの模式図

造し、負荷電流装置（菊水電子工業、PLZ146W）により電流 - 電位曲線を測定することで発電特性評価を行った。

#### 4. 研究成果

市販の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を一对として交互に重ね、その間に溶液流路となるスペーサーで挟み、膜スタックとした。また、部品点数の削減によるセル作製およびメンテナンス作業の簡便化のため、膜とスペーサーを一体化させた一体型スペーサーを開発し、これによる膜スタックもあわせて作製した。スタック内には模擬海水として 0.5M NaCl を、模擬河川水として種々の濃度の NaCl 溶液を流通させ、この濃度比を  $r$  で示した。

測定した電流—電位(I-V)曲線から最大出力密度  $P_{max}$  を算出した。 $r$  と  $P_{max}$  の関係を図 2 に示す。 $P_{max}$  はどちらのスタックにおいても  $r$  の増加とともに増加し、最大値（約 0.45 W/m<sup>2</sup>）を示した後、減少した。これは  $r$  が大きいほど濃度差が大きく、高い起電力を示し、出力が増大するためである。しかし最大値以降では、河川水の塩濃度を低下させることで濃度比を上げているため、河川水の溶液抵抗の増大が顕著となり、 $P_{max}$  は低下する。そのため、河川水側の膜間距離はより狭い方が淡水の溶液抵抗による出力低下を減少させるため、より高い出力が得られると考えられる。また、どちらのスタックも  $r=15-20$  近傍において  $P_{max}$  は最大となり、ほぼ同じ出力が得られており、大きな性能の差は生じなかった。また、本研究で開発したシミュレーションにより本実験条件における出力の試算を行った。その結果、得られた  $P_{max}$  はシミュレシ

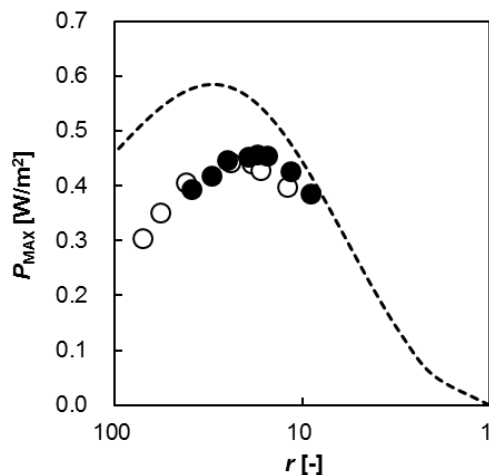


図 2 濃度比  $r$  と最大出力密度  $P_{max}$  との関係  
 ○：通常セル、●：一体型セル、破線：シミュレーションによる出力曲線

ョン値の約 8 割の値であった。現状のシミュレーションは線速度による外部濃度分極への影響や、スペーサーによる遮蔽効果などが理論値に考慮されていないため、実験値との差が生じたと考えられる。これらの結果より、一体型スペーサーの有効性が確認できた。

また、市販の電気透析装置を改修した大型の RED 発電セルでの発電試験も行った。大型セルのスタック対数は 199 対、有効膜面積は 39.8 m<sup>2</sup> である。溶液の  $r$  の増加とともに OCV は増加した。同時に  $P_{max}$  も増加し、 $r=14.3$  において最大値 15.8W、出力密度 0.40 W/m<sup>2</sup> を示した後、減少し、小型セルと同様の挙動を示すことが確認された。この結果と小型セルの結果より、実用化レベルの RED システムの発電性能を予測することが可能であることが判明した。

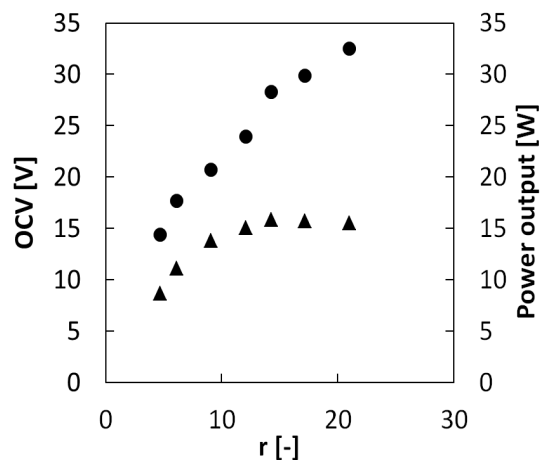


図 3 濃度比  $r$  と開放電圧(OCV, ●)および最大出力密度  $P_{max}$  (▲) との関係

さらに、線速度による外部濃度分極の影響を導入したシミュレーションを用い、PVA 系イオン交換膜の膜特性による大規模 RED 発電システム(対数 6,000 対、有効膜面積 1m<sup>2</sup>)の性能評価を行った。その結果より、流量の増加とともに出力は増大し、約 6,000 L/min 以上で増加幅が減少する傾向を示した。これは線速度の増大により膜表面に生じた外部濃度分極による影響が抑制されるためと考えられる。これにより風力発電レベル(2,000kW)の出力を得るには、海水レベルにおいて海水と河川水が約 6 万 t/日、海水淡水化における濃縮海水レベルにおいて濃縮海水と河川水が約 3 万トン/日が必要になると試算された。沖縄の海水淡水化センターの水生産量は約 4 万 t/日であり、およそ同量の濃縮海水が生じる。以上のことより、RED による海水濃度差発電は今後のコスト削減努力に

より十分実用化可能なレベルにあると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

- 1) Atsushi Jikihara, Reina Ohashi, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, Kenichi Kobayashi, “Electrodialytic Transport Properties of Anion-Exchange Membranes Prepared from Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl alcohol-co-methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride)”, Membranes, 3 (2013) 1-15, 査読有.

〔学会発表〕(計 22件)

- 1) 比嘉 充、逆電気浸透発電 (RED)の原理と技術動向、日本海水学会 電気透析および膜技術研究会、2014年3月24日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区) 招待講演
- 2) 阿武真梨香、竹村 仁、藤井将矢、比嘉 充、新規 PVA 系ブロック共重合体を用いたイオン交換膜の作製と特性評価、第 16 回化学工学会学生発表会、2014年3月1日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(堺市)
- 3) 廣永亮介、河村直樹、高村啓太、比嘉 充、電気透析における一価陰イオン選択透過性の評価、第 16 回化学工学会学生発表会、2014年3月1日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(堺市)
- 4) S. Fujii, K. Takemura, M. Higa, “Simulation study on power density and power generation efficiency of a reverse electrodialysis system”, IMSTEC 2013, 11月25-29日, Melbourne (Australia)
- 5) 廣永亮介、河村直樹、高村啓太、田中伸幸、比嘉 充、電気透析における陰イオン交換膜を用いたフッ化イオンおよび硝酸イオン選択性の評価、第 28 回中国四国地区高分子若手研究会、2013年11月14-17日、アークホテル(岡山市)
- 6) 阿武真梨香、竹村 仁、藤井将矢、比嘉 充、新規 PVA 系ブロック共重合体を用いたイオン交換膜の作成、第 28 回中国四国地区高分子若手研究会、2013年11月14-17日、アークホテル(岡山市)
- 7) 竹村 仁、阿武真梨香、藤井将矢、比嘉 充、逆電気透析システムにおける最適動作条件の検討、第 28 回中国四国地区高

子若手研究会、2013年11月14-17日、アークホテル(岡山市)

- 8) 高村啓太、田中伸幸、比嘉 充、電気透析における陰イオン交換膜の膜構造とファウリング特性との関係、第 28 回中国四国地区高分子若手研究会、2013年11月14-17日、アークホテル(岡山市)
- 9) Naoki Kawamura, Keita Takamura, Nobuyuki Tanaka, Mitsuru Higa, “Evaluation of permselectivity for harmful ions in anion-exchange membranes”, 2013 Kyushu-Seibu / Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers(16th) and Fibers(14th), 2013年11月5日~10日, 佐賀大学本庄キャンパス(佐賀市)
- 10) 高村啓太、田中伸幸、比嘉 充、電気透析における陰イオン交換膜の膜構造とファウリング特性との関係、膜シンポジウム 2013、2013年11月7-9日、京都府立医科大学附属図書館ホール(京都市)
- 11) 河村直樹、高村啓太、亀山智一、田中伸幸、比嘉 充、種々の膜構造を有する陰イオン交換膜におけるイオン選択透過性の評価、膜シンポジウム 2013、2013年11月7-9日、京都府立医科大学附属図書館ホール(京都市)
- 12) 鶴飼晃平、金輪龍太郎、垣花百合子、比嘉 充、新規な PVA 系共重合体を用いたイオン交換膜の作成および特性評価、膜シンポジウム 2013、2013年11月7-9日、京都府立医科大学附属図書館ホール(京都市)
- 13) Naoki Kawamura, Keita Takamura, Mitsuru Higa, Nobuyuki Tanaka, “Evaluation of permselectivity for harmful ions in anion-exchange membranes”, The 6th Membrane Conference of Visegrad Countries permea2013, 2013年9月15日~19日, Warsaw (Poland)
- 14) 比嘉 充、 “Ion Exchange Membranes for Sustainable Water and Energy”, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013年8月19日, Seoul (大韓民国), 招待講演
- 15) Naoki Kawamura, Keita Takamura, Nobuyuki Tanaka, Mitsuru Higa, “Evaluation of permselectivity for monovalent anions in Electrodialysis”, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society(AMS8), 2013年7月16日~7月19日, 西安(中国)
- 16) Shoya Fujii, Hitoshi Takemura, Mitsuru Higa, “Power generation of reverse

electrodialysis: comparison between simulations and experiments”, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society(AMS8), 2013 年 7 月 16 日～7 月 19 日, 西安 (中国)

- 17) 河村直樹、高村啓太、田中伸幸、比嘉 充、電気透析における種々の同符号イオン間選択透過性の評価、第 50 回化学関連支部合同九州大会、2013 年 7 月 6 日、北九州国際会議場および AIM ビル (北九州市)
- 18) 竹村 仁、阿武真梨香、藤井将矢、比嘉 充、逆電気透析(RED)装置の最適運転条件の検討、第 50 回化学関連支部合同九州大会、2013 年 7 月 6 日、北九州国際会議場および AIM ビル (北九州市)
- 19) 鶴飼晃平、金輪籠太郎、垣花百合子、比嘉 充、新規な PVA 系共重合体を用いたイオン交換膜の作製とその特性評価、繊維学会年次大会、2013 年 6 月 12 日～6 月 14 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
- 20) 藤井将矢、竹村 仁、比嘉 充、逆電気透析用新規イオン交換膜の設計とその評価、第 2 回 JACI/GSC シンポジウム、2013 年 6 月 6-7 日、メルパルク大阪 (大阪市)
- 21) 竹村 仁、藤井将矢、比嘉 充、逆電気透析システムにおける線速度変化と発電特性の関係、日本海水学会第 64 年会、2013 年 6 月 6-7 日、山梨県立図書館 (甲府市)
- 22) 河村直樹、高村啓太、比嘉 充、田中伸幸、膜マトリクスの膜構造および親水性度がイオン選択透過性に及ぼす影響の評価、日本海水学会第 64 年会、2013 年 6 月 6-7 日、山梨県立図書館 (甲府市)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

遠藤 宣隆 ( ENDO, Nobutaka )  
山口大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号： 4 0 3 1 4 8 1 9

### (2)研究分担者

比嘉 充 ( HIGA, Mitsuru )  
山口大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号： 3 0 2 4 1 2 5 1