

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：34406

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14304

研究課題名(和文)非水溶媒を用いた濃度差発電による閉サイクル型エネルギー変換法の研究

研究課題名(英文)Study on the Closed Cycle Energy Conversion by Reverse Electrodialysis using Nonaqueous Solutions

研究代表者

宮本 均 (MIYAMOTO, Hitoshi)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：20583652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：100 以下の温水など、従来、エネルギー回収が困難であった低品質熱源から、熱サイクルに依存せずに電気化学的に高品質エネルギーである電気エネルギーを安定的、連続的に取り出す手法の研究を2年間に渡り行った。試験結果より、溶媒としてメタノール、電解質としてLiClを選択し、6種類のイオン交換膜の両側に通液し、正逆両方向に通電することで発生する起電力の値や、抵抗を求めた。3対から最大10対のイオン交換膜からなる発電セルを組み立て、発電試験を行ない、電流電圧特性と出力密度を求めた。課題としてはアニオン膜の選択性向上やセル抵抗の低減が挙げられる。

研究成果の概要(英文)：Novel electricity generation method was studied which electrochemically produces stable electric power from low exergy waste heat source such as 100 degree centigrade. Methanol and Lithium chloride were selected as solvent and solute. Electromotive force and resistance were measured for six ion exchange membranes under several concentration difference conditions. Three to ten cells stack were assembled and tests showed current-voltage characteristics and power density data. Subjects to be solved are improvement of anion exchange membrane and reduction of resistance.

研究分野：エネルギー変換

キーワード：濃度差発電 非水溶媒 イオン交換膜 ネルンスト電位 廃熱利用

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止及び資源消費量抑制の観点から自然エネルギー（再生可能エネルギー）の活用が求められている。しかし、再生可能エネルギーは変動性が高く、化石燃料を利用した従来型の発電システムを置き換えることは困難であり、ベストミックスの方向に向かっている。化石燃料についても一層の高効率化により、燃料消費量ひいては二酸化炭素発生量の削減努力が必要となっている。また、廃熱の利用も課題である。

2. 研究の目的

本研究は化学エネルギーから直接電気エネルギーを得る方法に関する萌芽研究である。この発電方法自体は海水と淡水を用いる濃度差発電として提案され、研究中のものであるが、本構想のシステムは以下の2点において従来研究されてきた濃度差発電と異なっている。

(1) 溶媒に低沸点の非水溶媒を用い、廃熱を利用して溶媒を蒸発することにより、発電前の溶質濃度に再生する。これにより完全なクローズドサイクルシステムを達成することができる。

(2) 溶媒と溶質及びイオン選択膜の組み合わせを任意に選べるため、最適な組み合わせを選択することができる。

(1)(2)とも現在まで実証されていないが、本研究では主として(2)を明らかにすることを目的として実施した。本研究のシステムが実用化できれば発電所廃熱、工場廃熱、地熱利用、太陽熱利用など様々な対象に適用できる可能性が広がる。図-1に本システムの全体構想図を示す。

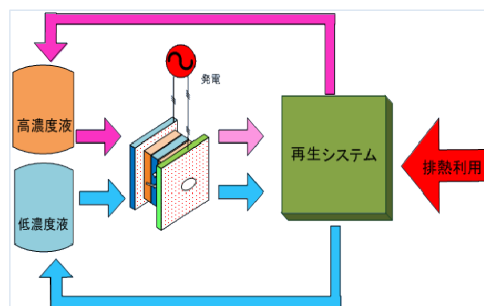


図 - 1 閉サイクル濃度差発電システム

3. 研究の方法

非水溶媒と溶質、及びイオン交換膜を利用した濃度差発電の原理的な研究目的達成のためには溶媒、溶質、イオン交換膜に関して最適な組み合わせを決定する必要がある。そこで、本研究では以下の方法により、これらを明確にしようとした。

(1) 溶媒の選定

机上検討にてエタノール、メタノール、1-プロパノール、1-ブタノールを溶媒の候補として沸点、蒸発潜熱、溶解度の項目から調査した。溶解度は4つのアルコールのデータがそろっていた NaBr のデータを参考にした。

(2) 溶質の選定

溶質については(1)で選定した溶媒に対して各種の塩を溶解させ、その電気伝導率を計測することにより、溶解度と解離度を判断した。この値の大きい物質を溶質の選定基準とした。供試した塩は LiF、LiCl、LiBr、LiPF6 であり、もっとも一般的な NaCl はメタノールにはほとんど溶解しないため、除外した。

(3) イオン交換膜

カチオン膜について、CSE(アストム社製)、CMV(旭硝子社製)、CSO(旭硝子社製)を供試した。またアニオン膜については ASV(旭硝子社製)、ASE(アストム社製)、AMV(旭硝子社製)を供試した。3文字の記号は膜の銘柄を示し、各社の代表的なスチレン系のイオン交換膜である。これらの膜に対して、図-2に示すように、膜ありと膜無しで電流電圧特性を計測し、膜ありの結果から膜無しの結果を差し引いて膜単体の起電力と抵抗を求めた。なお、膜無しについては低濃度液と高濃度液に対して合計2回の試験が必要である。

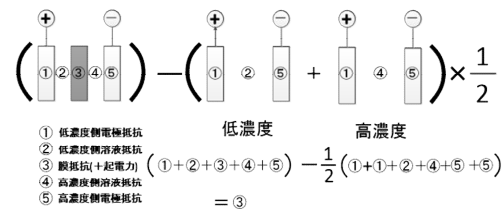


図 - 2 膜単体の起電力、抵抗計測方法

(4) 濃度差発電試験

試験結果に基づいて溶質及び溶媒の選定、イオン交換膜の選定を行い、決定した組み合わせにおいてアニオン膜、カチオン膜の異なる膜対数を3、5、10として発電試験を行った。

4. 研究成果

(1) 溶媒の選定

溶媒はメタノールを選択した。溶媒については特に溶解度が大きいことが本研究において重要であるが、これらの溶媒の中でメタノールはもっとも塩の溶解度が高い。これはメタノールが水に近い極性溶媒であること、誘電率が比較的高いことなどが理由として挙げられる。このほか、メタノールの沸点は約 65 であり、検討した溶媒では最も低い。これらの考察よりメタノールを溶媒として選定した。

(2) 溶質の選定

溶質選定においては LiF、LiCl、LiBr、LiPF6 をメタノールに溶解させ、電気伝導率を計測した。電気伝導率の計測結果を図-3に示す。これより、非水溶媒系に中性塩を溶解した溶液の電気伝導率は水系より小さいものの、供試した塩の中では LiPF6 が最も高い値を示した。しかし、わずかな水の混入により分解すること、及び価格から、本研究では LiCl を選択した。図-3に示す通り、LiCl は 2000mS/m の電気伝導率を示し、溶解度は 3mol/kg-MeOH 以上である。

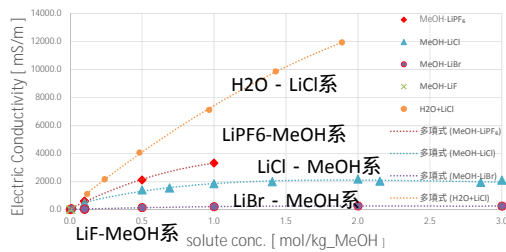


図 - 3 メタノール中の塩の電気伝導率 (3) イオン交換膜の選定

アニオン膜の両側に濃度の異なる液を通液し、通電したときに発生する電位を計測した。結果の一例を図 - 4 に示す。ここで、液の抵抗及び Ag/AgCl 電極の抵抗は 3 章研究の方法 (3) で述べた方法を用いて引き去っており、本図は膜のみに起因するものである。横軸正方向は発電条件であり、イオンは高濃度側から低濃度側に移動し、負軸は濃縮条件であり、イオンは低濃度側から高濃度側に移動する。直線の傾きより膜の抵抗が求められ、縦軸との切片より起電力が求められる。

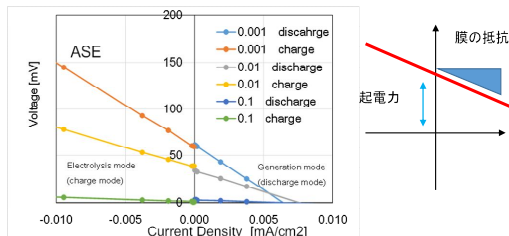


図 - 4 アニオン膜 ASE の膜特性 同様に、カチオン膜 CMV に対する電流と電圧の特性を図 - 5 に示す。図の意味はアニオン膜と同様である。

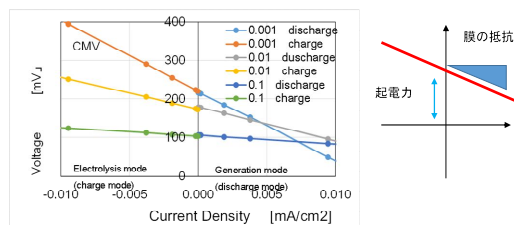


図 - 5 カチオン膜 CMV の膜特性

図 - 4、図 - 5 に示した膜と同様の計測を ASE、CMV 以外の膜についても実施したところ、上図の膜が最も起電力が高い結果を得た。また、共通する特徴としてアニオン膜の起電力はカチオン膜の起電力に対してやや低く、イオンの選択等価性に関してアニオン膜は劣る結果を得た。イオン交換膜間で溶液濃度が異なる場合に発生する起電力はネルンストの式で表されるため、この式を用いて計測された起電力より輸率 t を計算した。記号と単位は末尾に示した。

$$V = (2t^{\pm} - 1) \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_c C_c}{\gamma_D C_D} \right)$$

輸率 (選択性の指標) の計算結果を図 - 6

に示す。

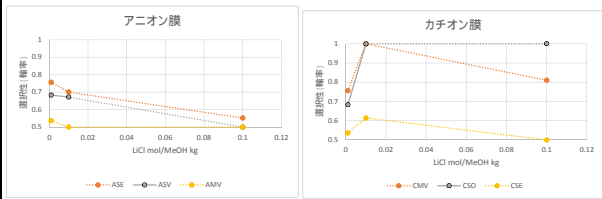


図 - 6 アニオン膜 (左) カチオン膜 (右) の輸率計算結果

図 - 6 は高濃度側を 1.0M 一定とし、低濃度側の LiCl 濃度を変化させて得られた起電力より輸率を計算したものであるが、濃度が高くなるにつれて輸率は低下し、特にアニオン膜の輸率低下が著しい。アニオン膜の固定電荷はアンモニウム基であり、カチオン膜の固定電荷がスルホ基であることと比較すると電荷が弱く、これが選択性を弱めている原因と推定される。

(4) 発電セル開発と発電原理試験

以上の成果を元に、発電試験セルを組み立てた。セルの外観は図 - 7 の通りであるが、構成部材は腐食性防止の観点から PTFE 製とし、膜対とガスケットを両側のエンドプレートで挟む構造である。エンドプレートの外側に電極を設置するための上部開放型の槽を設けている。このセルに図 - 8 に示す膜対を複数設置し、図 - 9 に示すシステムにより溶液を流して発電試験を行った。

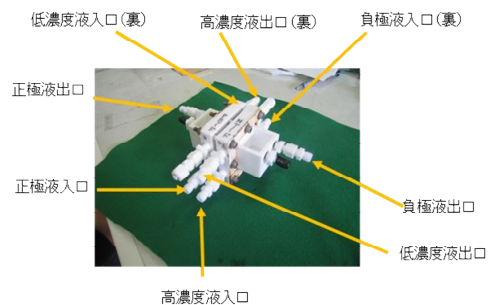


図 - 7 濃度差発電試験セルの外観

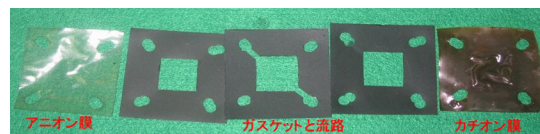


図 - 8 膜とガスケットの形状

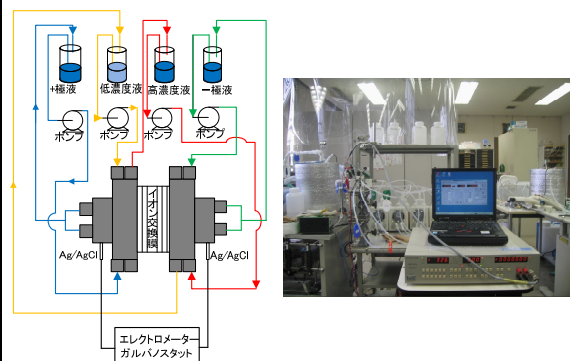


図 - 9 発電試験の系統図 (左) と外観 (右)

発電試験結果の一例を図 - 10 に電流電圧特性（左軸）と出力密度特性（右軸）として示す。

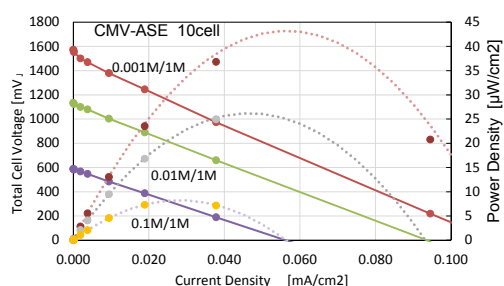


図 - 10 電流電圧特性、出力密度特性

図 - 10 の電流電圧特性には低濃度側濃度の異なる 3 種類のデータが示されているが、ほぼ傾きは同じでセル当たり換算すると $1.27 \times 10^3 \text{ cm}^2$ 程度になり、これが膜の抵抗と判断される。

(5) まとめと発電性能の向上に関する考察
本研究を通して得られた成果及び課題は以下の通りである。

有機溶媒に強電解質を溶解させて濃度差を作り、イオン交換膜の両側に通液することで濃度差起電力を発生させ、発電装置とする初期構想は図 - 10 に示す通り、原理的な確認ができた。なお、発電に伴い、高濃度液は薄まり、低濃度液は濃度が高くなるが、この液の熱による再生方法は自明なので、本研究では実施していない。

課題としては膜の抵抗が水溶液系から推定した予想抵抗より桁が異なるほど高いこと、およびアニオン膜のイオン選択性が水溶液では輸率値として 1.0 に近いのに対して図 - 6 に示す通り 0.7 程度にとどまる点が挙げられる。

これらは、有機溶媒中の電解質塩の解離機構に関するもので、図 - 3 に示す通り、水溶液系では濃度に比例してほぼ直線的に電気伝導率が増加するのに対し、非水溶媒では 1.0M 程度から横ばいになり、電気伝導率は一定になる。すなわち、高濃度においては分子状溶解にとどまり、イオン解離が促進されないことが考えられる。

今後の方針としては、イオン交換膜の性能が保証されている水系において本系と同じ試験を行い、その差より上記の考え方の是非を判断し、対策の方向性を明確にしていきたい。なお、水系にした場合、沸点の上昇に伴い、非水系溶媒の一つの利点である 50 程度の蒸発再生が失われることになるが、クローズシステムなどの利点はそのまま残るため、膜蒸発や真空蒸発などの省エネルギー蒸発法の採用により、欠点は克服できると考える。

注記 記号と単位の説明

t: 輸率(選択性) [-] : 活量係数 [-]

C: 電解質濃度 [mol/kg_{MeOH}] R: 気体定数 [J/molK] T: 絶対温度 [K] F: ファラデー定数 {C/mol}

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

伊勢田崇行, 加賀大輝, 上久慶輔, 宮本均, 非水溶媒を用いた閉サイクル濃度差発電システムの基礎研究, 化学工学会 82 年会, 2017 年 3 月 6 日, 芝浦工業大学 豊洲キャンパス, 東京都江東区豊洲

上久慶輔, 伊勢田崇行, 加賀大輝, 宮本均, 非水溶媒を用いた閉サイクル濃度差発電システムの基礎研究, 化学工学会第 48 秋季大会, 2016 年 9 月 6 日, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島県徳島市南常三島町

松田和洋, 野畑靖二, 森川毅一, 宮本均, 非水溶媒を用いた閉サイクル濃度差発電システムの基礎研究, 化学工学会 81 年会, 2016 年 3 月 14 日, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市山手町

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 均 (MIYAMOTO Hitoshi)

大阪工業大学・工学部・環境工学科・教授

研究者番号: 20583652