

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25281064

研究課題名(和文) 逆電気透析発電システム用モノリシック発電セルの開発

研究課題名(英文) Development of a monolithic power generation cell for reverse electro dialysis systems

研究代表者

比嘉 充 (Mitsuru, Higa)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30241251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：REDシステムを構成するモノリシック発電セル用の新規イオン交換膜はポリビニルアルコール(PVA)系ブロック共重合体から作製し、これらの膜は膜抵抗、イオン選択性において市販膜より優れた基礎性能を示した。

また市販イオン交換膜を使用した大型RED発電装置は模擬海水として0.5MNaCl、模擬河川水として0.02MNaClを使用した場合、最大出力17.8W、出力密度0.45 W/m²を示した。この時の海水および淡水の供給圧と溶液流量から算出したポンプ電力は2.76 Wとなり、これより、15.1 Wの実効出力が得られた。この結果よりRED発電システムとしては将来のエネルギー源として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Novel ion-exchange membranes for monolithic power generation cell consisting of a reverse electro dialysis (RED) system were prepared from poly(vinyl alcohol) based block copolymers. The membranes had lower membrane resistance and higher ionic selectivity than commercial ion-exchange membranes.

A large RED power generation system based on a commercial electro dialysis stack was built. The system had 200 pairs of cation- and anion-exchange membranes whose effective membrane area was 1000 cm². The performance test of the RED system was performed with model seawater (0.5 M NaCl) and model fresh water (various concentrations of NaCl). The power density and gross power output of the system had a maximum value of 0.45 W/m² and 17.8 W, respectively, using 0.02 M and 0.5 M NaCl solutions. The calculated pumping energy was 2.76 W; hence, the net power of the system was 15.1 W. Hence, an RED system has potential application to a renewable energy source.

研究分野：機能性高分子材料、分離膜

キーワード：濃度差エネルギー ポリビニルアルコール ブロック共重合体 イオン交換膜 モノリシック 逆電気透析 動的輸率 膜抵抗

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境に優しい再生可能エネルギーのひとつとして、濃度差発電がある。これは海水と淡水の濃度差エネルギーを電気エネルギーに変換する技術であり、河川水と海水の混合に伴って発生するエネルギーは、全世界で 2.43×10^9 kW と試算されている(引用文献)。濃度差発電は低環境負荷、国内エネルギー自給という利点だけではなく、風力発電や太陽光発電にはない、高稼働率、小設置面積という利点を有する。

(2) この技術には半透膜に発生する浸透圧を水圧に変換し、タービンを回して発電する浸透圧発電(PRO)と、図1に示すようにイオン交換膜を挟んで塩濃度差がある場合に発生する起電力を利用した逆電気透析(RED)がある。PROは出力密度が高いが、タービンや発電機のエネルギー変換ロスが多く、高圧力配管部分や可動部分に由来する高設備コストや高メンテナンスコストという欠点を有する。一方REDは直接濃度差エネルギーを電力に変換するため変換ロスが少なく、低圧での稼働が可能という利点から海水使用の濃度差発電ではREDの優位性が高いと報告されている(引用文献)。

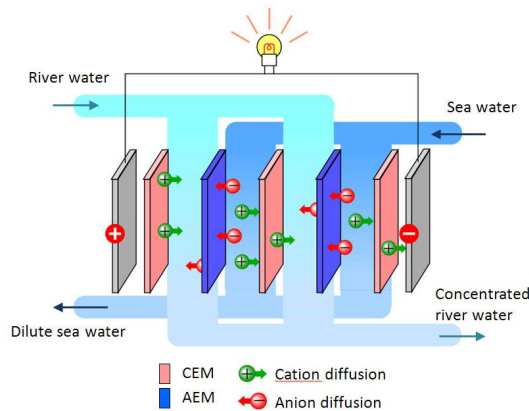


図1 逆電気透析(RED)の模式図

(3) これまでREDシステムによる発電実験における研究では様々なイオン交換膜およびセパレータを用いた研究が行われているが、まだ実用化までには解決すべき課題が多い。そのような状況においてオランダの研究機関WetsusとTwente大学が共同でREDの実用化に向けた研究を行い、WetsusからスピンアウトしたREDstack社がオランダで50kW出力のパイロットプラントを建設している。Wetsusはラボレベルの研究において 2.2 W/m^2 の世界最高出力を得ているが、実用に近い研究ではまだ発電コストが目標値より高く、また河川水の濾過が不十分なため流路汚染によりRED出力が3日で約半分に低下したと報告している(引用文献)。これはREDにおいて高出力を得るには、伝導度の低い河川水の抵抗を下げるため、流路幅を狭める必要

があるが、狭めることで河川水に含まれる微量汚染物質により流路が閉塞しやすくなり、出力が大幅に低下するといった問題が生じることを示している。

(4) 応募者はこれまで、親水性高分子のPVAを母材とした不均一架橋構造を有するイオン交換膜(図2)を低コストで作製する方法を開発し、この膜を使用して世界最高レベルのRED発電性能と(引用文献)、市販膜の約30倍高い耐汚染性を示した(引用文献)。これらの研究成果に基づいて、PVA系陽イオン交換層(N層)と陰イオン交換層(P層)をPVA製流路材上に形成したモニリシック荷電セルを開発することでセル寿命を5倍、セル洗浄頻度を1/3、セル製造コストを1/10になることが予想され、現REDの発電コストの1/20低減が可能であるとの着想に至った。

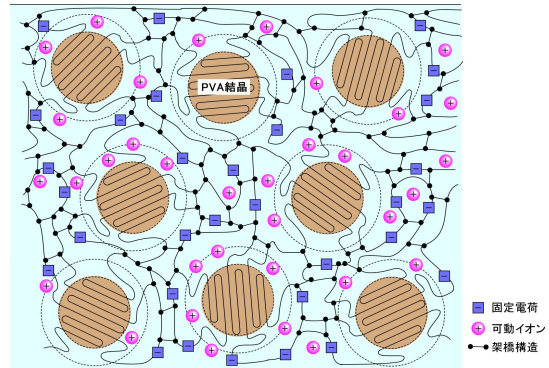


図2 不均一架橋構造を有するイオン交換膜の構造の模式図。(図はN層の場合)

2. 研究の目的

本研究の目的は、REDシステムの実用化を可能にするために、親水性高分子のポリビニルアルコール(PVA)を母材とした不均一架橋構造を有するイオン交換膜技術を基盤とした、親水性の母材で構成された発電セルの構築により、高起電力、低膜抵抗、高耐汚染性、低送液圧損、高寸法安定性、大面積化が容易という特長を有するREDセルの開発と、この発電セルを組み込んだREDシステムの模擬海水・河川水におけるRED最適運転条件の検討である。また、市販イオン交換膜を用いて、より実用的な規模におけるRED発電試験を行い、またREDの実用化の問題点の1つであるイオン交換膜のファウリング(膜汚染)の機構の解明を行う。

3. 研究の方法

(1) 不均一架橋構造を有するイオン交換膜の形成

SH末端のPVAと、スチレンスルホン酸およびビニルベンジルトリメチルアンモニ

ウム塩酸塩を共重合した、ビニルアルコール基が主鎖であり種々の荷電基鎖をブロック共重合体として有する高分子アニオンを合成する。

PVA と(1)で合成したポリマーのブレンド溶液をアクリル板上にキャスト製膜することで PVA 系陽イオン交換膜、陰イオン交換膜を製膜する。また、種々の支持体上にキャストすることで PVA 系複合イオン交換膜を作製する。

で作製した PVA 系イオン交換膜を所定温度、で熱処理を行い、さらに種々の組成のグルタルアルデヒド - 0.1N HCl 水溶液で化学的架橋を行うことで不均一架橋構造を膜内に形成する。

(2) イオン交換膜の性能評価

作製した PVA 系イオン交換膜を濃度差 5 倍の KCl 水溶液が入った 2 つのセルで挟み、一定時間後の膜電位を測定することで、イオン選択透過性を評価する。また NaCl 溶液を入れた 2 室セルにおける膜抵抗を測定することで各層の電気抵抗を評価する。

(3) 荷電層構造の最適化

PVA と高分子アニオン鎖及び高分子カチオン鎖の鎖長比、熱処理条件、化学的架橋条件、支持体構造を変えて膜を作製し、これらの膜の性能と作製条件との関係を検討する。

(4) 発電セルの形成

(3) で作製した種々の構造を有する PVA 系イオン交換膜、または市販のイオン交換膜を流路部と組み合わせ、通液部を穴あけ

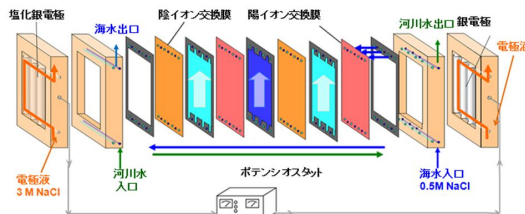


図3 RED モジュールの模式図

ポンチで開口することで発電セルを作製する。

(5) 発電セルの特性評価

図3に示すように銀/塩化銀電極間に作製した RED セルを 10 対重ねた RED スタックを作製する。そしてこのスタックに所定濃度の NaCl 溶液 (模擬河川水) と 3.5% NaCl 溶液 (模擬海水) を供給し、ポテンシオスタットにより、一定時間ごとの発電試験を行うことで発電特性を評価する。

淡水と模擬海水の濃度や運転条件を変化させ、と同様に RED スタックの性能及び

発電特性の評価を行う。これらの結果から、RED モジュール内部の濃度分極による影響を評価し、スタック構造及び運転条件の最適化を検討する。

(6) 大型 RED 発電スタックの作製とその発電特性評価

市販の電気透析装置 (Acilyzer, AC10-200, Astom Co.) を改修した RED 評価装置 (図4) を製作し、発電試験を行う。膜は市販の Neosepta CMX, AMX ((株)アストム) を使用し、溶液流量や濃度比を変化させて発電特性評価を行う。発電セルの対数は 200、膜間距離 0.6mm、有効膜面積 0.1 m^2 で評価を行う。

得られた結果よりポンプ動力を考慮した実効発電出力を算出し、その発電コストを評価する。これらの結果に基づいて大規

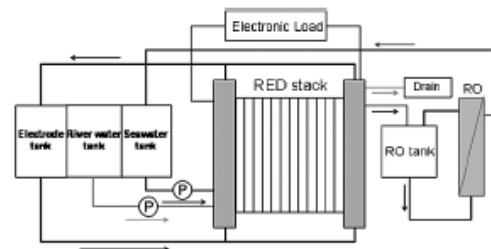


図4 大型 RED 発電評価装置の模式図

模化 RED 発電システムの試算を行い、実証プラントの検討を行う。

(7) イオン交換膜のファウリング評価

図5に示すファウリング評価用の 4 室 ED セルを作製し、濃縮側・希釈側にそれぞれ 0.1M NaCl 溶液を満たす。溶液にはファウラントとしてドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) およびフミン酸 (HA) を 500 ppm 加え、通電して電気透析を行い、ファウラントによる膜の汚染について電圧降下を測定することで評価する。電気透析セルは (a) バッチ式、(b) 流通式の二種類

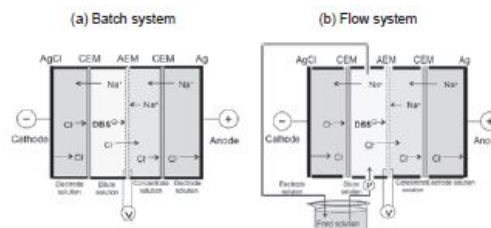


図5 ファウリング実験用セルの模式図

(a) バッチ式、(b) 流通式

を作製し、ED セルと測定結果について解析を行う。

4. 研究成果

(1) PVA 系イオン交換膜の基礎特性

-SH 末端の PVA と SSA および QBm モノマ

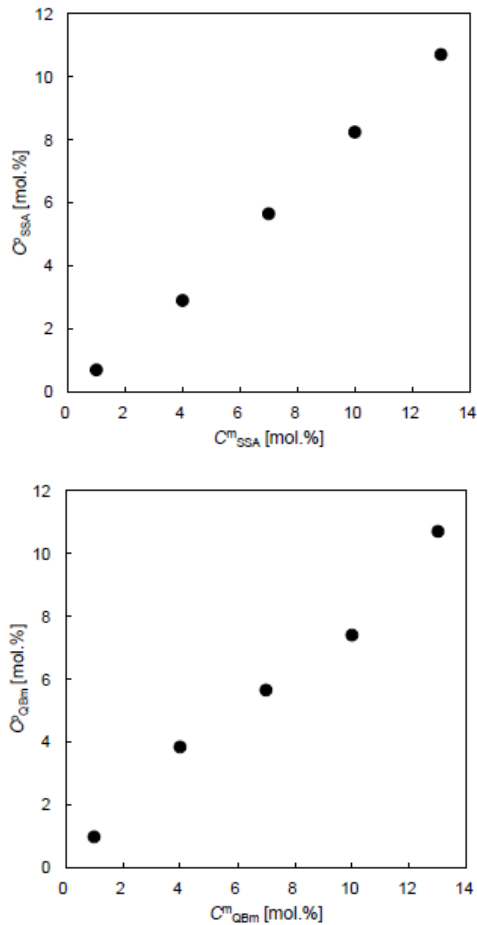


図6 SSA(上)およびQBm(下)の重合時の濃度(C^m_{SSA} , C^m_{QBm})と生成ポリマー中の荷電基量($C^{p_{SSA}}$, $C^{p_{QBm}}$)の関係

一を溶媒中に溶解させ、開始剤 V-50 により重合することでブロックコポリマー PVA-b-SSA および PVA-b-QBm を合成した。図6に PVA-b-SSA および PVA-b-QBm の重合溶液中のモノマー濃度と重合体の NMR 分析から得られた共重合体中の荷電基量との関係を示す。重合時のモノマー濃度を高めることでイオン交換ポリマー部分の鎖長は増加し、荷電基量が線形に増加することが確認された。

得られた PVA ブロックコポリマーを用いて成膜した PVA 系イオン交換膜を種々の条件において成膜した。またこれらの膜の膜抵抗 R_m を測定した。膜抵抗は含水率の増加に伴い、急激に減少した。これは膜含水率が増加することでイオンが透過するパスが増加するためであると考えられる。RED 用のイオン交換膜に求められる性能として低膜抵抗が挙げられる。市販の Neosepta CMX、AMX の膜抵抗は $2.0 \sim 3.0 \Omega \text{ cm}^2$ であるのに対し、本研究で作製した膜の膜抵抗は最も低い値で PVA-b-SSA 膜および PVA-b-QBm 膜のいずれも $0.81 \Omega \text{ cm}^2$ であった。さらに本研究で作製した膜は、架橋時の GA 濃度及び荷電基導入率の変化により膜抵抗を制御することが可能であることから市販膜と比較して、さら

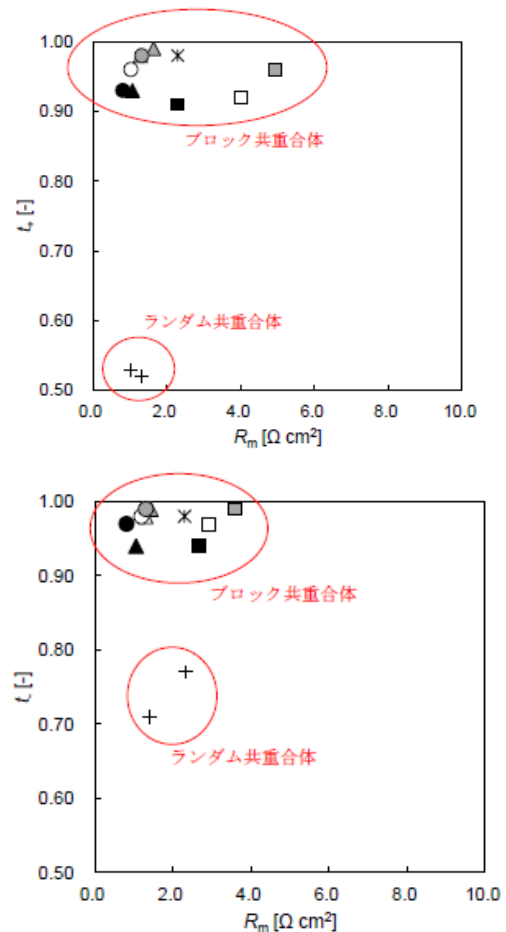


図7 PVA-b-SSA(上)および PVA-b-QBm (下)の膜抵抗 R_m と動的輸率 t_+ , t_- の関係

に低膜抵抗の膜の作製が期待出来る。

次に得られた膜の動的輸率を測定し、膜抵抗との関係を図7に示す。動的輸率とは、対イオン選択透過性の指標であり、1.0 [-]が最大値である。作製した PVA-b-SSA 膜および PVA-b-QBm 膜は共に、特に高濃度でグルタル架橋を行った膜は市販イオン交換膜とほぼ同等の輸率 (> 0.95) が得られ、また市販の CMX、AMX の動的輸率は、いずれも 0.98 [-] であるが、作製した膜はいずれも最大が 0.99 を示した。RED の出力は、電圧と電流の積から求められる。電圧は輸率が高いほど高くなり、電流値は膜抵抗が低くなる程イオン透過が促進されて高くなる。よって高出力を得る条件として高輸率、低膜抵抗が必要不可欠である。過去に報告した PVA 系の陽イオン交換膜と比較すると(引用文献,) 動的輸率は大幅に向上した。ランダム共重合体 PVA-r-AMPS を用いた膜は PVA の結晶化度が低いため、イオンチャンネルが十分に形成されないのに対し、ブロック共重合体を用いた膜は PVA 相と荷電基相の相分離構造がより顕著であるため、PVA の結晶化の促進に伴いイオンチャンネルが十分に形成されたと考えられる。

今回作製した PVA-b-SSA 膜および

PVA-b-QBm 膜の膜抵抗および動的輸率はいずれも $R_m=0.81 [\Omega \text{ cm}^2]$ 、 $t=0.99 [-]$ であり、市販の CMX($R_m=3.0 [\Omega \text{ cm}^2]$ 、 $t=0.98 [-]$)および AMX($R_m=2.3 [\Omega \text{ cm}^2]$ 、 $t=0.98 [-]$)より優れた基礎特性を示した。

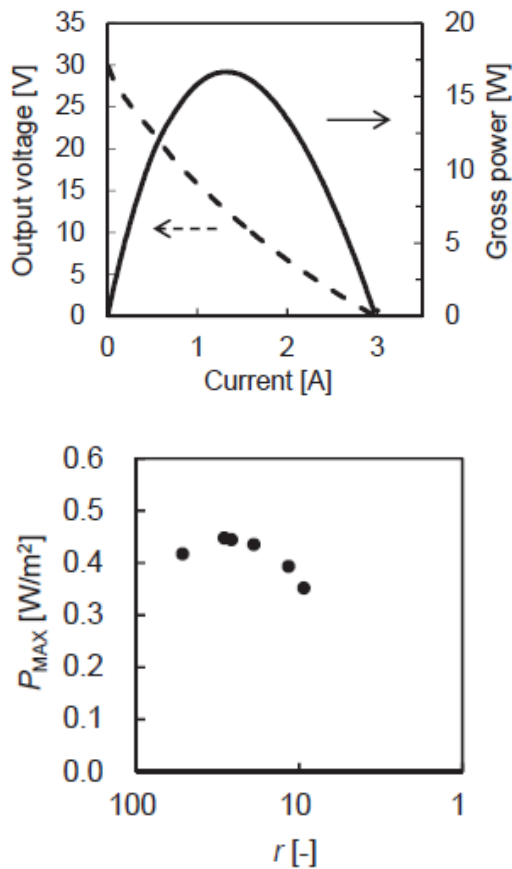


図8 大型セルにおける電流 - 電位曲線(実線)および電流-出力曲線(破線)(上)と海水/淡水濃度比 r と最大出力密度 P_{max} との関係(下)

(2) 大型 RED スタックでの発電試験

実用化に向けた検討の1つとして、市販の電気透析装置を使用した大型 RED スタックを用いた発電試験を行った。その結果を図8に示す。模擬海水として 0.5MNaCl、模擬河川水として 0.033MNaCl を使用した場合、大型 RED スタックの開放電圧は 29.8 V、短絡電流密度が 2.97 A、最大出力は 16.7 W であった(図8上)。また、海水/淡水濃度比 r と最大出力密度との関係を検討した結果、小型セルと同様の傾向を示し、 $r=30$ において最大出力 17.8W(出力密度 0.45 W/m²)を示した(図8下)。この時の海水および淡水の供給圧はそれぞれ 20.8, 9.8 kPa、溶液流量は 0.0046, 0.0046 m³/min であった。この値よりポンプ動力をポンプ効率 85%として算出すると 2.76 W となるため、実効出力は 15.1 W と計算された。この結果より RED 発電システムとしては将来のエネルギー源として期待できることが示された。

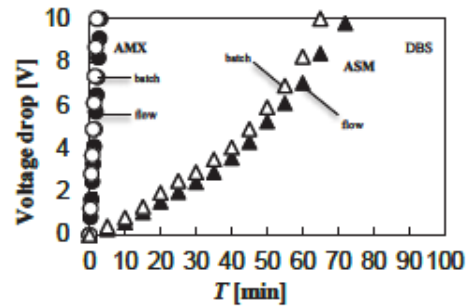


図9 ファウリング評価装置による DBS 汚染の評価結果 (○:AMX, △:ASM) (●:バッチ式セル, ▲:流通式セル)

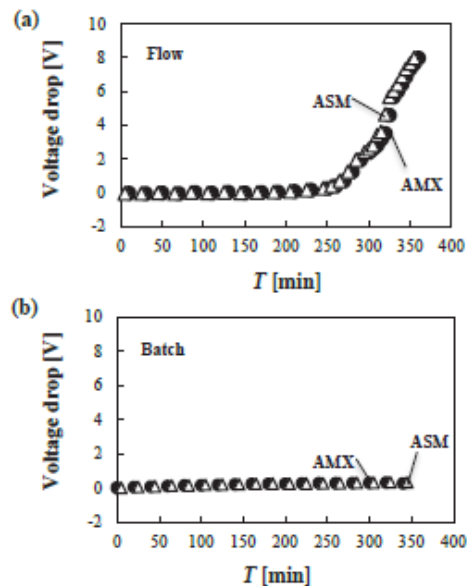


図10 ファウリング評価装置による HS 汚染の評価結果 (○:AMX, △:ASM) (上: 流通式セル, 下: バッチ式セル)

(3) イオン交換膜のファウリング評価

実際には使用可能な海水および淡水には様々な成分が含まれるため、バッチ式および流通式の電気透析セルを使用して種々の市販イオン交換膜の膜汚染に関する評価を行った(図9)。縦軸は電極間電位 ($\Delta\phi$)、横軸は時間 (t) を表しており、 $\Delta\phi-t$ 曲線の傾きの増加はファウリングの発生が顕著になっていることを示す。田中らの報告(引用文献)と同様に AMX 膜に対して ASM 膜は傾きが小さく、膜汚染による電圧降下が抑制されていた。同様にファウラントが HA における結果(図10)では、バッチ式ではどちらの膜も 250 分以降に急速に電圧降下が生じた。これは脱塩室の塩濃度が 0.02 M 以下になったためであり、Moon らの報告と同様の挙動を示した(引用文献)。しかし流通式のセルでは、どちらの膜も 350 分まで電圧降下は見られなかった。これは流通式のセルでは塩濃度の変化による影響を受けることなくファウ

リング挙動を観察できることを示しており、流通式のセルの方が ED におけるファウリング評価に適していると考えられる。今後はこの膜汚染の評価方法を RED システムに導入することで膜汚染に強い前処理法や発電セルの開発が期待出来る。

<引用文献>

J.W. Post et al., *J. of Membr. Sci.*, 288(2007)218

D. Vermaas et al., *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 7089

S. Fujii et al., *The abstract of Euromembrane, London*, P2 (2012), 054

M. Nagase et al., *The abstract of the 6th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS6)*, Sydney, November 23, (2010).

M. Higa, M. Nishimura, K. Kinoshita, A. Jikihara, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2011) 1-8

M. Nishimura, E. Shimizu, M. Higa, *Desalination and Water Treatment*, **17** (2010) 255-261

N. Tanaka and M. Higa, *Bull. Soc. Sea. Water Sci., Jpn.*, **65**, 362-363 (2010)

H.-J. Lee, M.-K. Hong, S.-D. Han, S.-H. Cho and S.-H. Moon, *Desalination*, **238**, 60-69 (2009)

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 7 件)

M.Higa, T. Sakurada, H. Takemura, “Power Generation of a Large Reverse Electrodialysis (RED) System Based on a Commercial ED stack”, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **70**, 118-119 (2016) 査読有り,

M.Higa, R. Hironaga, K. Takemura, M. Chinen, “Fouling Evaluation of Anion-exchange Membranes in Electrodialysis Systems”, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **70**, 116-117 (2016) 査読有り,

比嘉充, “逆電気透析の技術開発動向”, *日本海水学会誌*, **68** (5), 293-297 (2014) 査読有り, doi:10.11457/swsj.68.293

Y.Kakihana, Y.Ogawa, K.Takamura, N. Kawamura, R.Hara, M.Higa, “Characterization of cation-exchange membranes prepared from a graft-copolymer consisting of a polysulfone main chain and stylenesulfonic acid side chains”, *Electrochimica Acta*, **129**, 120-126 (2014) 査読有り, doi:10.1016/j.electacta.2014.02.036

M.Higa, N.Tanaka, M.Nagase, K.Yutani, T.Kameyama, K.Takamura, Y.Kakihana, “Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups”, *Polymer*, **55**, 3951-3960 (2014) 査読有り, doi:10.1016/j.polymer.2014.06.072

A. Jikihara, R.Ohashi, Y.Kakihana, M.Higa, K.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**, 1-15 (2013) 査読有り, doi:10.3390/membranes 3010001

M.Higa, M.Kobayashi, Y.Kakihana, A.Jikihara, N.Fujiwara, “Charge mosaic membranes with semi-interpenetrating network structures prepared from a polymer blend of poly(vinyl alcohol) and polyelectrolytes”, *J. Membr. Sci.*, **428**, 267-274 (2013) 査読有り, doi:10.1016/j.memsci.2012.10.034

[学会発表](計 11 件)

M. Anno, T. Mizuno, M. Higa, “Characterization of ion exchange membranes prepared from poly (vinyl alcohol) based block copolymers”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015.12.15-20 (Honolulu, U.S.A.)

竹村仁, 櫻田朋之, 遠藤宣隆, 比嘉充, “大型 RED システムにおける発電特性評価: 供給溶液の塩濃度・線速度と出力密度の関係”, 膜シンポジウム 2014, 2014.11.26, 神戸大学 (兵庫県, 神戸市)

H.Takemura, T.Sakurada, M.Higa, “Optimization of operating conditions in a large reverse electrodialysis system” ICSST14, 2014.10.31-11.1, (Nara, Japan)

阿武真梨香, 竹村 仁, 藤井将矢, 比嘉充, “逆電気透析システムのシミュレーション: 正味出力密度における PRO との比較”, 日本海水学会第 65 年会, 2014.6.19, ているる(沖縄県, 那覇市)

S. Fujii, H. Takemura, M. Higa, “Simulation study on power density and power generation efficiency of a reverse electrodialysis system”, IMSTEC2013, 2013.11.25-29, (Melbourne, Australia)

[図書](計 1 件)

比嘉充, 藤井 将矢, 膜電位の測定 ~ 基本概念から応用例まで ~ , 技術情報協会, 第 1 節 [5], 115-118 (2013)

6 . 研究組織

(1)研究代表者(HIGA, Mitsuru)

比嘉 充 (山口大学理工学研究科 教授)
研究者番号: 30241251

(2)研究分担者(ENDO, Nobutaka)

遠藤 宣隆 (山口大学理工学研究科 講師)

研究者番号: 40314819