

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07033

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

研究課題名(英文)Electric energy production by closed type salt concentration difference between membranes using nonaqueous solvent

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)： 二酸化炭素発生量削減の観点からエネルギーの有効な利用が必要となっている。そこで、60 以下の温排水など、従来、エネルギー回収が困難であった低品質の熱源に着目し、熱サイクルによらず、電気化学的に電気エネルギーを安定的、連続的に取り出す濃度差発電方法の研究を実施した。特徴は低温熱源を利用することで閉サイクルで濃度再生が可能な点にある。循環溶媒の選択、使用する膜の最適化を行い、mW/cm²級の発電能力の実証、非水系と水系の比較などを行った。本研究の実施により、次ステップの研究に展開できる多くの有用なデータを得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的な化石燃料を利用する熱サイクル発電は原理上、低温部温度が環境温度で支配されるため、環境温度より10～20 高い、膨大な排熱を連続的に生み出している。わが国は地熱に恵まれているが、熱サイクルを利用して発電する場合、少なくとも200 以上の地熱温度が必要である。本研究はそのような、従来利用価値が低いとされてきた低温熱源を利用して熱サイクルではなく電気化学的に発電を行うシステムの実現を目指して原理実証を行ったものである。廃棄物が発生しない本発電方法は有限の資源である化石燃料を節約できる他、地球温暖化抑制の観点から二酸化炭素の排出量削減にもつながるものである。

研究成果の概要(英文)： Effective use of energy is strongly required from the viewpoint of reducing carbon dioxide emissions. We focused on low-quality heat sources, such as wastewater at 60 degree C or less, and adopted Reverse Electrodialysis method which can produce electric energy stably and continuously by means of electrochemical dialysis. The feature is that the concentration solutions can be regenerated in a closed cycle by utilizing a low temperature heat source. The solvent, solute, and membranes were optimized and mW/cm² class power generation capacity was verified. Non-aqueous and aqueous solvent systems were compared. Through the study, we were able to obtain many useful data that can be applied to the next step of study.

研究分野：物質移動現象論

キーワード：廃熱利用発電 地熱発電 濃度差発電 イオン交換膜 ネルンスト電位 閉サイクル発電 可逆電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料を利用する発電は熱サイクル機関と呼ばれる。二酸化炭素発生量抑制の観点から、熱サイクル機関はボイラー／蒸気タービンより構成されたシステムから、現在では高効率化を目指してガスタービンと排熱ボイラー／蒸気タービンを組み合わせた複合サイクル発電方式となり、発電効率は総合効率 60%を超える値を得ている。しかし、熱サイクル機関は効率上限としてカルノーサイクル効率の制約を受けるため、大量の温排水が発生することは避けられない。また工場においても 50～60℃など低温の排熱は利用できないので利用されずに排出されている。このような背景から、従来、エネルギー回収が困難であった低品質の熱源から、熱サイクルによらず、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、連続的に取り出す発電方法の研究を行うことは有限の資源である化石燃料を節約できる他、地球温暖化抑制の観点から二酸化炭素の排出量削減にもつながるものと期待できる。このような背景より、機能膜膜を利用した電気化学的な発電方式である濃度差発電を採り上げた。従来の濃度差発電は海水を高濃度液とし、河川水や下水処理水を低濃度液として利用することが一般的であったが、立地の制約と絶えず供給水を浄化する必要があるなどの欠点があるため、これを解消する方式の開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究で採り上げた濃度差発電はイオン選択性の膜を介して、電解質濃度の異なる溶液を置くと電位が発生するという、ネルンスト電位として知られる電気化学的な発電手段である。この原理に従えば、発電出力に応じて電流を流すと低濃度液は濃くなり、高濃度液は濃度が低くなる。そのため、連続的にエネルギーを得るには低濃度液、高濃度液を再生する必要がある。再生に排熱を利用した蒸発法を採用するとすれば、低沸点の溶媒を使用することが有利である。

そこで、低沸点の非水溶媒を用いた電解質溶液を高濃度／低濃度の 2 種類用意して、イオン選択膜を介して発生する膜電位に基づく発電を行った後、低温熱源により純溶媒の回収を行うことで高濃度／低濃度の電解質溶液に再生する。これにより、電力回収部分は閉サイクル運転が可能となり、環境への影響も全くなく、従来利用されず廃棄されていた低品質な排熱を利用して、高速回転機器などを必要としない、常温付近の溶液循環による閉サイクル化学発電方式が実現できることになる。本研究は先行した挑戦的萌芽研究成果を踏まえ、非水溶媒を用いた濃度差発電の性能に関わる実証とその成立条件を明確にすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では(1)溶媒、溶質の選定、(2)イオン交換膜の選定とそのための単膜による正確な起電力の測定、(3)溶媒が水の場合と、非水溶媒の場合の両方に対する発電特性の把握、(4)発電セルの大型化、の各項目を実施した。また物質移動特性を把握するため、セル内の流速の影響を理論及び実験的に明らかにした。

(1) 溶質・溶媒選出

溶媒選定では、化学便覧⑤のデータ(沸点、蒸発潜熱、塩の溶解度)をもとに選定を行った。文献データでは低濃度液の値がほとんどであるため、実際に高濃度溶液を作成して電気伝導率と飽和溶解度の両方の観点から溶媒と溶質の選定を行った。塩は LiCl、NaCl、KCl を使用し、非水系の溶媒にはメタノール、水系には水を使用した。また溶媒の量は非水系と水系ともに 100mL とした。非水系の溶質濃度条件は 0.005、0.01、0.1、0.5mol/kg-MeOH とした。水系の溶質濃度の条件は 0.001、0.005、0.01、0.013、0.017、0.3、1.0、0.5、2.0、3.0、4.0、5.0mol/kg-H₂O である。水系と非水系で濃度範囲が異なるのは溶質の溶解度が異なるためである。

(2) 非水系濃度差発電試験

① 発電セル

発電セルは材料を PTFE(フッ素樹脂)で製作したが、主要な部材は膜群を挟むエンドプレートと称する型枠、膜と膜の間に設置して液のリークを防止するガスケット、及び隣り合う膜が接触するのを防止するためのスペーサーから成り立っている。また締めつけるボルトナットはチタン製を用いた。これら材料の選定理由は腐食などによる膜への影響を避けるためであり、実用化の際には PVC(塩化ビニル)等、より安価な材料を用いることができる。通電有効面積は小型セルが 4.6cm²、大型セルが 21.16cm² であり、通電部は各々 23mm 及び 46mm の正方形である。図-1 に小型セルと大型セルの外観写真を示す。

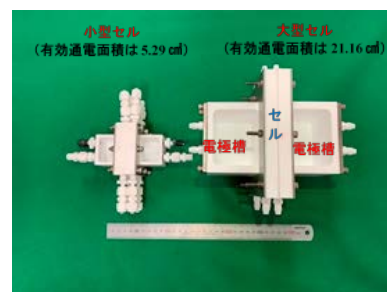


図-1 濃度差発電セル

②流速変化時の電流電位測定:高濃度側、低濃度側ともに濃度を一定にし、液流量を変化させ、3 対(カチオン交換膜 3 枚、アニオン交換膜 3 枚)の膜で構成されるセルに対して発電試験を行った。

③濃度比変化試験:低濃度を一定にして高濃度側の濃度を変化させ、Ag/AgCl 可逆電極を用いて正方向(発電・放電方向)と逆方向(電解濃縮・充電方向)に電流を流して電流電位特性を測定する

ことにより流速の影響と濃度倍率の影響を試験した。

(3) 水系濃度差発電試験

- ①濃度比変化試験:低濃度を一定にして高濃度側の濃度を変化させ、3 対の膜で構成されるセルに対して電流電位特性を測定することにより濃度比の影響を試験した
- ②濃度比一定下での濃度変化試験:低濃度側、高濃度側ともに濃度を覚えて濃度比を一定にしたときに、Ag/AgCl 可逆電極を用いて正方向(発電・放電方向)と逆方向(電解濃縮・充電方向)に電流を流して電流電位特性を測定することにより濃度倍率の影響を試験した。

(4) 非水系・水系の比較

非水系と水系の比較と出力密度のグラフより両系の出力密度の差と実用化上の課題や概念設計などを検討した。

(5) 使用した機器、装置、イオン交換膜

セルに電解質溶液を供給するポンプはアズワン社製デジタル制御ポンプ DSP-100SA を用いた。本ポンプは 0.5mL/min の精度で最大 100mL/min の送液能力がある。電位の計測は ADC 社製デジタルマルチメーター7351E を用いた。電流の制御は 北斗電工社製 HABF-501A ポテンショスタット・ガルバノスタットを用いた。交流インピーダンスの計測には北斗電工(Ivium 社)Vertex One EIS を用いた。また、電極はユニークメディカル社製の NO. 113Ag/AgCl 焼結板(60mm×60mm)を通電面積に切断して使用した。図-2 に試験系統図を示す。

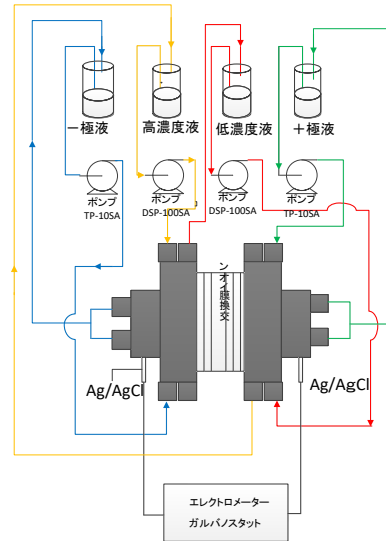


図-2 試験の系統図

セルに使用するイオン交換膜についてはカチオン交換膜とアニオン交換膜を必要とするが、供試したイオン交換膜は以下の通りである。カチオン膜としてスチレン系の旭硝子社製 CMV、PTFE 系のデュポン社製 NR-211 の 2 種類を供試した。PTFE 系のアニオン膜は存在しないので、アニオン膜は全てスチレン系の旭硝子社製 AMVN、ASV ならびに ASTOM 社製 ASE を供試した。

4. 研究成果

(1) 膜電位計測

単膜の電位は図-3 図-4 に示す通り液間電位補正することにより求めた。

①アニオン膜

低濃度液を基準として計測した電位を $\Delta\phi_A$ とすると液間電位を補正することで、(1)式で膜電位を求めた。

$$\phi_M^A = \Delta\phi_A + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\lambda_H C_H}{\lambda_L C_L}\right) \quad (1)$$

②カチオン膜

高濃度液を基準として計測した電位を $\Delta\phi_C$ とすると液間電位を補正することで(2)式で膜電位を求めた。記号は末尾に示す。

$$\phi_M^C = \Delta\phi_C - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\lambda_H C_H}{\lambda_L C_L}\right) \quad (2)$$

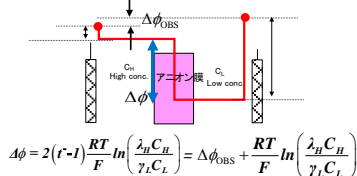


図-3 アニオン膜起電力の計測

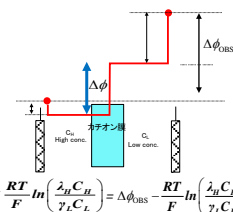


図-4 カチオン膜起電力の計測

(2) 溶媒・溶質選定

溶媒には、文献(5)の沸点、蒸発潜熱、溶解度の結果から非水系ではアルコール(メタノール)を選出した。また、溶質には LiCl を選定した。図-5 に示す通り、低濃度領域では NaCl の電気伝導率が高

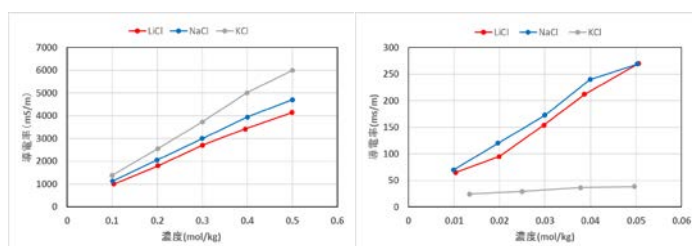


図-5 水(左)、メタノール中の塩の導電率

いが、NaCl はメタノールへの溶解度が低いいため、溶解度が高い LiCl を選択した。

(3) 膜の選定と膜中の塩の拡散係数、浸透係数

濃度差発電時の交流インピーダンス特性を 1MHz~0.1Hz の範囲で測定したところ、ほぼ全範囲で位相 0° すなわちキャパシタンス、インダクタンス成分がなく、直流抵抗で構成されていることが分かった。従って、膜は抵抗低減の観点から、膜の導電率が大きく、膜厚さが薄いほうが有利である。このような観点からカチオン膜として NafionNR211(厚さ 25 μm) を選定した。なお後述する結果より、NR-211 は内部に補強材が入っていないため、メタノール溶液中では著しく膨潤変形した。そのため本膜は使用できず、非水溶媒系ではスチレン系の CMV(0.11mm) を用いた。アニオン膜は ASE(0.14mm) と AMVN(0.11mm) を用いた。

高濃度液と低濃度液が薄い膜を介して接する濃度差発電では膜を通しての溶媒の浸透と溶質の拡散が大きいと発電によらず両液が混合してしまうことになり、エネルギーの損失となる。そこでアニオン膜、カチオン膜各々の単膜の両側に高濃度液、低濃度液を循環流通させ、それぞれの液の液量変化と濃度の変化から、浸透係数と拡散係数を最小二乗法を用いて算出した。その結果、浸透係数(溶媒の移動)は 0 と見なすことができ、また、拡散係数は $4.55 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ と極めて小さく、いずれも無視できることが分かった。従って、セル構造に起因する内部リークのみを防止すれば良いことが分かった。

(4) セル構造とセル内流れ

図-6 に示すように、本研究で開発した濃度差発電セルはイオン交換膜を液供給排出と通電のための開口部を持つガスケットが必要である。本研究ではガスケットを 3 枚構成とし、通電開口部に PE(ポリエチレン)メッシュスペーサを入れることで膜同士の接触や閉塞を防止するとともに膜が液の供給部と排出部(コーナー部)に落ち込むことを防止した。

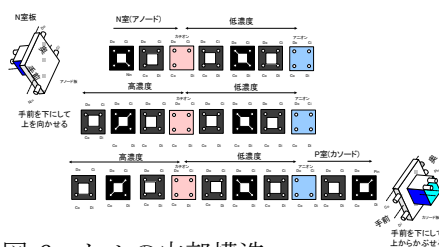


図-6 セルの内部構造

(5) 非水系の発電試験

①流量変化試験

流速を $2.4 \times 10^{-4} \text{m/s}$ から $2.4 \times 10^{-2} \text{m/s}$ まで変化させてセルの性能を比較したところ、流速が変化しても抵抗に影響を及ぼさず、濃度差発電の性能に影響を与えないことが分かった。この理由として電流が比較的小さかったために、濃度分極が発達しなかった可能性があると考えられる。従って、大流量の液循環は不要であることが分かった。

②濃度比変化試験

非水系(メタノール)において、高濃度溶液と低濃度溶液の濃度比を変化させたところ、モル濃度比が大きくなるにつれて抵抗が小さくなることが分かる。これは式(1)(2)から発生電位が高くなるためで理論に一致する。

③非水系の場合の出力密度

出力密度を計算した結果を図-7 に示す。最大出力密度として 3 セルで $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、単セルで $4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ を得た。

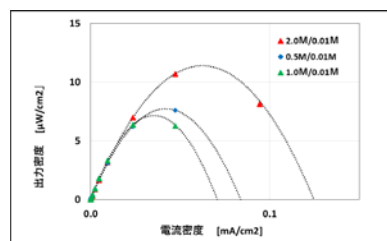


図-7 非水系における出力密度

(6) 水系の発電試験

①濃度比変化試験

水系による濃度比変化試験を行ったところ、モル濃度比が大きくなるにつれて抵抗が小さくなることが分かり、この傾向は非水系と同じである。

②濃度比一定での濃度絶対値変化試験

系で濃度比一定下での濃度比変化試験を行ったところ、濃度比が同じでも、低濃度側の濃度が大きいほど抵抗が小さくなる結果を得た。したがって、濃度比が同じでも最大出力は同じにはならず、濃度差発電の効率を上げるためには低濃度溶液側の濃度を高くすることが必要である。また、水系での濃度比変化試験による出力密度の結果を図-8 に示す。

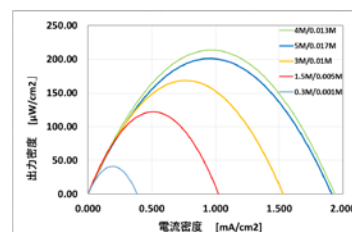


図-8 水系における出力密度

(7) 水系と非水系の比較

同一濃度比条件(大型セル 3 対)における、非水系(メタノール)と水系の濃度差発電による出力密度の比較を図-9 に示す。この結果から、非水系(メタノール)よりも水系を溶媒として使用するほうが、最大出力が約

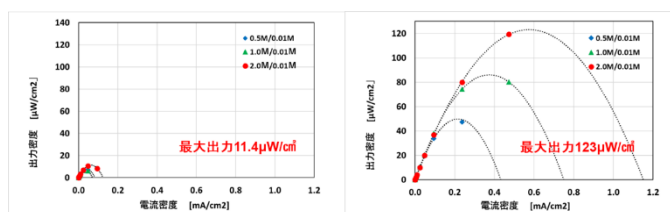


図-9 水非水系と水系の比較(3セル同一条件)

10 倍程度大きくなるのがわかる。

(8) 濃度再生方法の検討

本研究より、溶媒にメタノールを使用した非水系よりも水系を用いた方が高性能である事が分かった。しかし、水系は、非水系に比べて蒸発温度が高く、廃熱回収という点では不利である。その場合、圧縮装置や混合液を用いることで低熱源での利用ができる可能性がある。圧縮装置（真空ポンプ）を用いた減圧蒸発方式であり、図-10 の上段に示す。低濃度と高濃度の一部を取り出して、混合させた後、蒸気圧縮式減圧蒸発装置を利用して、LiCl 濃縮液と水蒸気に分離する。濃縮液はそのまま高濃度溶液に戻し、水蒸気は冷却して水にして低濃度液に戻すことで濃度差の再生を行う事ができる。図-10 の下段に示す方式が膜分離方式である。溶媒にはメタノールと水の混合液を用いる。低濃度と高濃度の一部を取り出して、混合させた後、蒸気圧縮式減圧蒸発装置を利用して、LiCl 濃縮液と蒸気に分離する。その後、濃縮液と蒸気は高濃度側に、蒸気の一部は低濃度側に戻すことで溶媒と溶質を補給することなく循環閉サイクル運転を可能にすることができる。分離膜を用いることで、共沸点を持つ溶媒から溶質と溶媒を分離することができる、さらに低熱源での回収ができるといった利点がある。

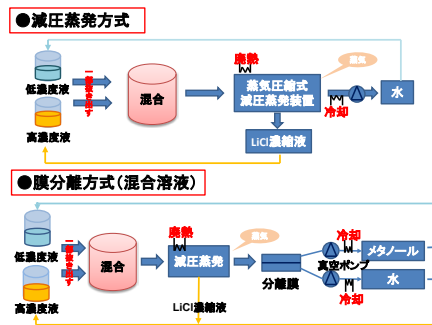


図-10 溶液再生方式の例

(9) まとめ

本研究を通して得られた成果及び実用化に対する展望は以下の通りである。

①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る発電装置の原理的な実証ができた。またセルを通電面積比で 4 倍に大型化しても単位面積当たりの出力は同一出力が確保でき、スケールアップ上の問題は無いことを確認できた。

②課題としては膜の抵抗が水溶液系より非水系溶媒のほうが高いことであり、結果的に非水溶媒系の出力密度は水系と比較すると低い。この理由としては非水系では溶媒和のために電解質のイオン解離が十分ではなく、溶液中、膜中の電気伝導率が低いためと判断した。有機溶媒中の電解質塩の解離機構に関するもので、非水溶媒系で電解質濃度が高い場合、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理由と考えられる。Safarov の活量係数に関する論文(4)も同様な結果を得ている。

非水系で出力密度が小さいことのもう一つの理由として、水系で高出力を得た 25 μm の膜厚さを持つ Nafion NR211 膜は、非水系では膨潤変形のために非水溶媒系では使用できなかった。アルコールに耐薬品性を持つイオン交換膜の薄膜化が達成できれば、出力密度はさらに向上すると期待できる。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℃程度での蒸発再生ができないことになるが、クローズド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。

最後に実用化への展望を述べる。イオン交換膜を利用した製品には製塩/海水濃縮や NaOH あるいは Cl₂ 製造など多数あり、膜当たり 2m² の大型膜と数百～数千対の膜群（スタック）が使用されている。従って装置の大型化については溶媒の蒸発装置を含めて課題は少ないと考えられる。課題があるとすれば装置コストであり、電気化学反応を利用するため、出力のスケールアップは面積×膜対数に比例することになり、タービンなどの回転機器のスケールアップ効果と比較すると劣る（価格が高くなる傾向）ことになる。このような理由から実用化の第一歩は数 kW 規模と推定される。例えば 1kW のセルとすると図-9 の出力特性の場合、膜面積 2m² の膜が水系では 1,250 枚、非水系では 15,000 枚必要となり、現実的な値である。

引用文献 ①～③は筆者による先行研究と本研究成果である。

- ①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開発 15K14304 成果報告書
- ② H. Kojima, N. Hachiya, Y. Murai, H. Miyamoto PA150, SCEJ 83rd Annual Meeting (2018)
- ③ D. Endou, S. Tanaka, Y. Nakagaki, H. Miyamoto PA150, SCEJ 84th Annual Meeting (2019)
- ④ J. T. Safarov, Fluid Phase Equilibria 236(2015) ,OLI V9. 3.2 calculated
- ⑤化学便覧 基礎編 I 改訂 5 版 (出版社:丸善株式会社 発行年:2003 年)P581

使用記号と単位

ϕ_M^C :カチオン膜単膜起電力[V] ϕ_M^A :アニオン膜単膜起電力 [V] $\Delta\phi_C$:カソードの液間電位 [V] $\Delta\phi_A$:アノードの液間電位 [V] λ :活量係数[-] C: 電解質濃度 [mol/kg_MeOH, H₂O] 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

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮本均 遠藤大弥 高田将生 中垣祐
2. 発表標題 Research on the Reverse Electrodialysis using non-Aquaous Solution
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮本 均 小嶋大貴 八谷直樹 村井裕太郎
2. 発表標題 非水溶媒を用いた閉サイクル濃度差発電によるエネルギー変換法の研究
3. 学会等名 化学工学会 第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮本 均 小嶋大貴 八谷直樹 村井裕太郎
2. 発表標題 非水溶媒を用いた濃度差発電に関する基礎研究
3. 学会等名 化学工学会 第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水内智貴 衣笠太一 宮本均
2. 発表標題 非水系及び水系濃度差発電の基礎研究
3. 学会等名 化学工学会2019姫路大会
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----