

## 新規凹凸構造イオン交換膜を用いた高効率塩濃度差エネルギー変換システムの開発

比嘉 充<sup>1,2</sup>, 通阪 栄一<sup>1,2</sup>, 杉本 悠<sup>1,2</sup>, 垣花 百合子<sup>1,2</sup>, 比嘉 南斗<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 山口大学大学院創成科学研究科, <sup>2</sup> 山口大学ブルーエネルギーセンター

**概要** 現在, 陽イオン交換膜 (CEM), 高濃度側流路, 陰イオン交換膜 (AEM), 低濃度側流路で構成されたスタックは電気透析 (ED) において塩濃縮や脱塩に使用され, また逆電気透析 (RED) では塩濃度の異なる塩水間の塩分濃度差エネルギー (SGE) を電力に変換する。この SGE 変換プロセスを高効率に行うための障害の 1 つが低濃度側流路の高電気抵抗であり, その原因は流路内で CEM と AEM の間隔を一定に保つために必要な絶縁体のスペーサー網の存在である。そこで本研究は CEM と AEM に凹凸構造を形成することで膜と流路の電気抵抗の低減, 汚染物質の汚染の低減という利点を有するプロファイル (PF) 膜を作製する。市販膜と自作の平膜を原膜として PF 膜を作製し, 平膜と PF 膜でスタックを構築する。そしてこのスタックの特性を評価することで高効率 SGE 変換システムの開発を行う。

平膜 CEM として C-2 (株式会社アストム), 平膜 AEM として A-2 (株式会社アストム) を使用した。この平膜の表面に熱プレス法により凹凸形状を賦形した PF 膜を作製し, 平膜と PF 膜を用いてそれぞれ対数 40 対, 膜間距離 400 [μm] のスタックを作製した。発電試験において RED 発電装置に供給する高濃度溶液と低濃度溶液には, 模擬海水 (50 [mS/cm] NaCl 溶液) と模擬河川水 (0.3, 2.0, 4.0, 5.0 [mS/cm] NaCl 溶液) を使用した。RED 発電装置に電子負荷装置を接続し, 電極間の抵抗を制御することで各濃度条件での電流-電圧 ( $I-V$ ) 曲線および電流-出力 ( $I-P$ ) 曲線を求め, この値より単位膜面積当たりの最大 RED 発電出力を示す最大出力密度 ( $PD_{gross}$ ) を算出した。

低濃度溶液の塩分濃度に対する  $PD_{gross}$  の結果を検討した結果,  $PD_{gross}$  は低濃度溶液の電気伝導度の増加と共に増加し最大値を示した。PF 膜を使用した RED 発電装置の場合, 低濃度溶液の電気伝導度 2.0 [mS/cm] で最も高い  $PD_{gross}$  1.47 [W/m<sup>2</sup>] を示した。一方, 平膜の場合は, 0.92 [W/m<sup>2</sup>] であり, PF 膜が 1.59 倍高い  $PD_{gross}$  を示している。Jiyeon Choi らは, PF 膜を用いた RED 発電で 1.39 [W/m<sup>2</sup>] の  $PD_{gross}$  を報告している。これより本研究の PF 膜スタックは, 世界最大の出力密度が得られたことを示す。

### 1. 研究目的

近年, 地球温暖化対策への関心が高まり, 世界各国で 2050 年のカーボンニュートラルに向けた取り組みが盛んになっている。日本においても, 2020 年 10 月にカーボンニュートラル, 脱炭素社会の実現を目指すことが宣言され<sup>1)</sup>, 2030 年度において, 温室効果ガス 46%削減 (2013 年度比) を目指すこと, さらに 50%の高みに向けて挑戦を続けることが表明された<sup>2)</sup>。現在, 日本のエネルギー消費量のうち 90%近くを化石エネルギーに依存している。この化石エネルギー可採年数は 50~140 年で埋蔵量・採掘可能量とも

に限りがあり, 大量に消費することで地球温暖化の主な原因とされている温室効果ガスの 90%を占める二酸化炭素の排出量が増加する<sup>3)</sup>。また我国のエネルギー自給率は 11%程度で他先進国と比較して低水準である。このような状況から, 化石エネルギー依存度の低減及び自給率の向上を図る必要がある。

近年「再生可能エネルギー」が注目されている。再生可能エネルギーのメリットとして, ①持続的に利用でき, 資源が枯渇しないこと, ②低環境負荷であること, ③エネルギー自給率の向上によりエネルギー安定供給につながるこ

とが挙げられる。再生可能エネルギーによる発電は太陽光、風力等があるが、これらは天候や時間に左右されやすいため低稼働率であり、また設置場所が限定されることや広大な設置面積が必要であることなどの問題点を有している<sup>4)</sup>。一方、高稼働率が期待できると注目されている海洋エネルギーによる発電には、海洋温度差、潮流、潮汐力、洋上風力等がある<sup>5)</sup>。日本は、国土面積の約12倍の管轄海域を有することから、海洋エネルギー発電のポテンシャルが高いと考えられる<sup>4)</sup>。

海洋エネルギーの1つに、塩分濃度差エネルギー (Salinity gradient energy : SGE)がある。これは、濃度の異なる2種類の塩溶液を混合した際に発生するエネルギーであり<sup>6)</sup>、海水1m<sup>3</sup>と河川水1m<sup>3</sup>を混合した際に発生するエネルギーは、約1.39MJと試算されている<sup>7)</sup> (Fig. 1)。さらに世界には理論上2.4TWものSGEを発生できるポテンシャルを有しており<sup>7,8)</sup>、これは2011年における世界電力需要量である2.3TWを優に超える数値である<sup>8)</sup>。

SGEをエネルギー源とした発電方法の1つである逆電気透析 (Reverse electro dialysis: RED)は、溶液中のイオンを選択的に透過するイオン交換膜 (Ion exchange membrane: IEM)を使用し、化学的ポテンシャル差から生じる電位差によって電力を得る。REDはイオン交換膜を用いてSGEを直接電気エネルギーに変換する発電システムである。REDは、製塩などの濃縮や脱塩に用いられている電気透析 (Electrodialysis: ED)法の逆プロセスである。どちらの技術もイオン交換膜を積層し、その両端に1対の電極を配置したスタック構造を有している。EDはスタック両端の電極から電圧を印加することで溶液の濃縮と脱塩を行うのに対し、REDは濃度差のある溶液を用いて発生した電位を利用して電力を得る。REDの利点として、①エネルギー源が海水と河川水のため低環境負荷、②設備規模の制御が容易なため低設置面積、③発電出力が天候や時間に左右されにくいいため高稼働率、などが挙げられる。これらの利点からREDは、既存の再生可能エネルギーの運転環境に対する問題点「天候や時間などの自然状況に左右されることから低稼働率であること、広大な面積を必要とすることから設置場所が限定的であること」を補完する未来の新エネルギーとして大いに期待される。

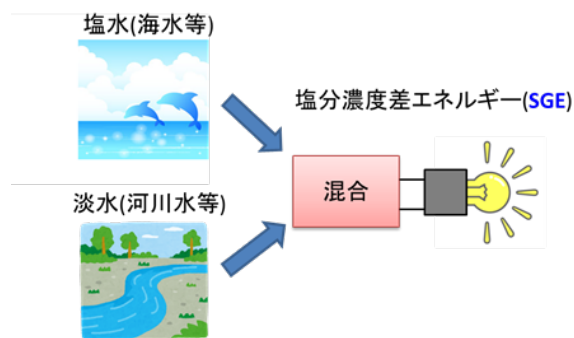


Fig. 1. Schematic illustration of salinity gradient energy (SGE).

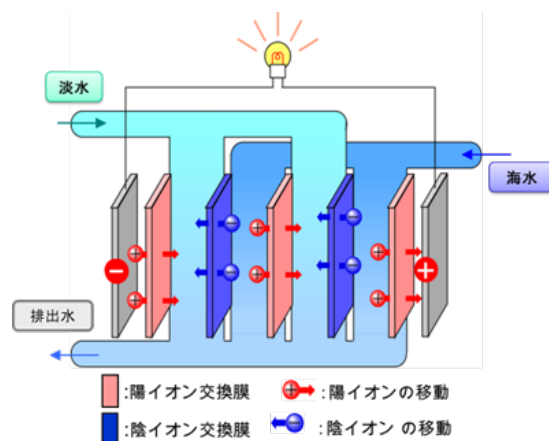


Fig. 2. Principle of reverse electro dialysis (RED) using river water and salt water.

Fig. 2にREDの構造を示す。REDは陰イオンを選択的に透過する陰イオン交換 (AEM)と陽イオンを選択的に透過する陽イオン交換膜 (CEM)の間に高濃度塩溶液 (主に海水)と低濃度塩溶液 (主に河川水)が流れる流路 (スパーサー)を2つの電極間に複数対存在するスタック構造を有する。例えば、海水と河川水の場合、膜1枚当たり発生する電位は、海水側と河川水側の濃度比に依存し、濃度比が40のとき約90mVとなる<sup>6)</sup>。REDスタック電極部の電位差は、各膜に生じる膜電位の合計であるため、膜の枚数が多いほど大きな起電力が得られる。この濃度差に基づき、高濃度塩溶液から低濃度溶液へのイオン交換膜を介したイオンの輸送及び両端の電極での酸化還元反応によりイオン流が電流に変換され、外部の電気回路を通して正極から負極へ電流を流すことが可能となる。

これまでにREDに関する研究が数多く報告されており、近年ではREDの高出力化が進んでいるが、REDの更なる高出力化に向けて解決すべき課題の1つにRED内部

抵抗の低減があげられる。RED スタックの電気抵抗は AEM, 高濃度溶液流路部, CEM, 低濃度溶液流路部で構成された単位セルの電気抵抗に大きく依存する (Fig. 3)。この中で最も影響が大きいのは低濃度溶液流路部であり, この電気抵抗の低減による出力の向上が望まれる。通常, 流路部の電気抵抗は RED 内部の AEM と CEM の間隔を狭くすることで低減できるが<sup>9)</sup>, 原水中に含まれる汚染物質による流路閉塞や, 溶液供給圧力の上昇により送液ポンプの消費電力が増大する問題が生じる。これを解決するために IEM の表面に凹凸形状を賦形したプロファイル (PF) 膜が報告されている<sup>10-14)</sup>。PF 膜を使用することで IEM の構造自体が流路の役割を果たすため, Fig. 4(a)に示すスペーサー網が不要となり, 低濃度溶液流路部の電気抵抗が低減される。

本研究では一般的な脱塩・濃縮に使用される標準膜よりも約 80%低い膜抵抗を有する低抵抗膜に加えて, IEM 表面に凹凸構造を賦形したプロファイル膜 (Fig. 4(b)) を作製し, RED に使用することで, RED 内部抵抗の内, AEM, CEM の膜抵抗及び RED 内部抵抗において最も大きな影響を及ぼす低濃度溶液流路部の電気抵抗を低減することを目的としている。

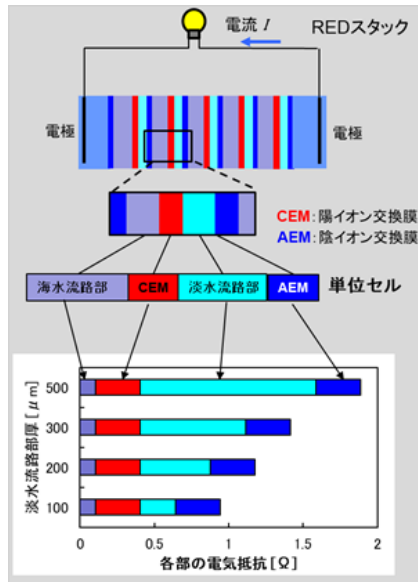


Fig. 3. The internal resistance of a RED cell.

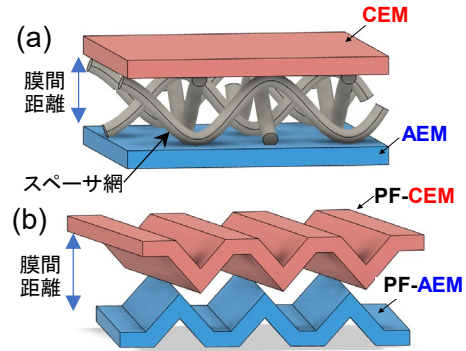


Fig. 4. Flow channel of RED stack (a) for flat sheet IEMs (b) for profiled IEMs.

## 2. 研究方法

### 2. 1 理論

#### 2. 1. 1 開回路電圧

RED における開回路電圧 (OCV) の理論式  $V_{oc}$  は, Nernst の式から(1)式において算出される。ここで  $\alpha$  は AEM と CEM の対イオン選択性 (輸率) の和 [-],  $N$  は膜ユニット数 [-],  $R$  は気体定数  $8.314 \text{ [J/mol} \cdot \text{K]}$ ,  $T$  は絶対温度は  $[\text{C}]$ ,  $z$  は価数,  $F$  はファラデー定数  $96485 \text{ [C/mol]}$ ,  $\gamma_H$  は高濃度塩水の活量係数 [-],  $\gamma_L$  は低濃度塩水の活量係数 [-] である。本研究では活量係数を 1 と仮定している。

$$V_{oc} = \alpha N \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\gamma_H C_H}{\gamma_L C_L} \right) \quad (1)$$

#### 2. 1. 2 内部抵抗

RED の内部抵抗  $R_{int}$  は, (2)式において算出される。ここで  $A$  は膜面積  $[\text{m}^2]$ ,  $N$  は膜ユニット数 [-],  $R_{AEM}$  は AEM の膜抵抗  $[\Omega \text{ m}^2]$ ,  $R_{CEM}$  は CEM の膜抵抗  $[\Omega \text{ m}^2]$ ,  $d_H$  は高濃度側の膜間距離  $[\text{m}]$ ,  $d_L$  は低濃度側の膜間距離  $[\text{m}]$ ,  $k_H$  は高濃度側の伝導度  $[\text{S/m}]$ ,  $k_L$  は低濃度側の伝導度  $[\text{S/m}]$ ,  $R_{el}$  は電極抵抗  $[\Omega]$  である。

$$R_{int} = \frac{N}{A} \left( R_{AEM} + R_{CEM} + \frac{d_H}{k_H} + \frac{d_L}{k_L} \right) + R_{el} \quad (2)$$

#### 2. 1. 3 RED 発電出力

RED 発電特性評価において測定される電圧  $V_{meas}$  [V], 電流  $I_{meas}$  [A] は,  $R_{int}$   $[\Omega]$  は Fig. 5 に示す等価回路図, オームの法則から(3)式において算出される。

$$V_{meas} = V_{oc} - I_{meas} R_{int} \quad (3)$$

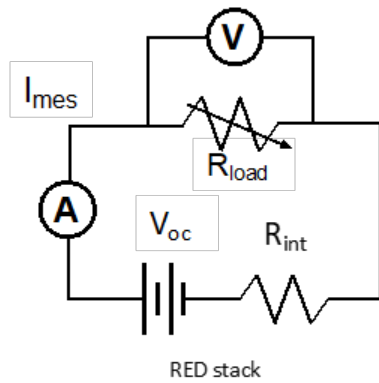


Fig. 5. Equivalent circuit diagram in RED system.

RED で得られる出力  $P$  [W] は、測定される電圧  $V_{\text{meas}}$  [V]、電流  $I_{\text{meas}}$  [A] の積であり、(4)式から算出される。

$$P = V_{\text{oc}} I_{\text{meas}} - R_{\text{int}} I_{\text{meas}}^2 \quad (4)$$

また、(3)式及び(4)式から横軸に電流をとり、縦軸に電圧と出力を取ると Fig. 6 に示す直線関係 ( $I$ - $V$  直線) と上に凸な曲線関係 ( $I$ - $P$  曲線) が得られる。本研究においてはこの図に示す通り、RED の発電特性評価によって得られた  $I$ - $V$  直線の切片から開回路電圧、傾きから内部抵抗、 $I$ - $P$  曲線曲線の最大値である最大出力  $P_{\text{max}}$  [W] 及び総有効膜面積あたりの最大出力である最大出力密度  $Pd_{\text{max}}$  [W] を求め、各条件におけるそれぞれの項目を評価した。

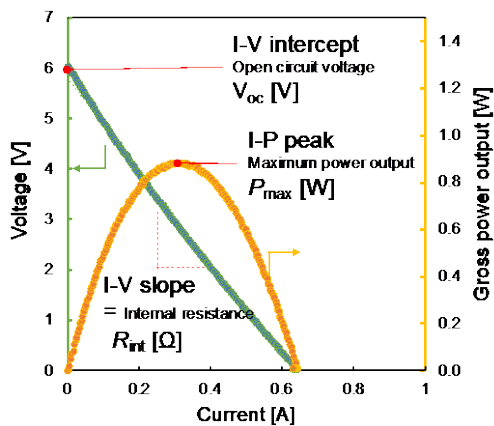


Fig. 6  $I$ - $V$  and  $I$ - $P$  curves of the RED system obtained by power generation measurement.

## 2. 2 PF 膜の作製

本研究では PF 膜を作製するために、高周波融着装置 (PLASEST-7A 山本ビニター(株)) を使用した。高周波融着とはプラスチック素材、フィルム、シートなどの電氣的絶縁体に電波の一種である高周波誘電加熱することで、分子レベルでの衝突、振動、摩擦が物質の内部で発生し自己発熱が生じてフィルムが融合、融着することである。この装置を使用し、IEM によって設定条件を変えることで PF 加工を行った。PF 加工を行った A-2/C-2 を Fig. 7, Fig. 8 に示す。

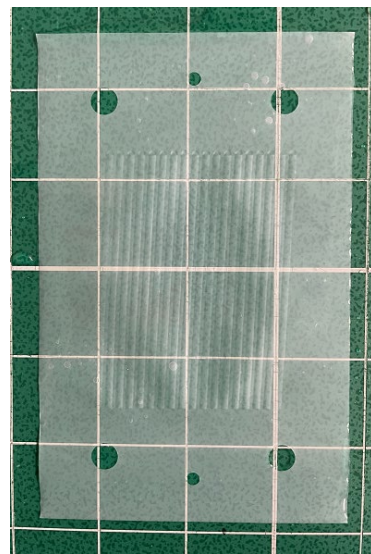


Fig. 7. Photograph of profiled A-2.

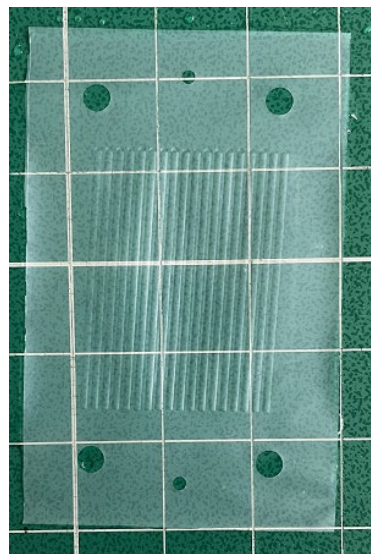


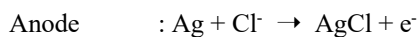
Fig. 8. Photograph of profiled C-2.

## 2. 3 RED スタック

RED スタックの主な構成部分は、電極部、AEM、CEM、スペーサー(ガスケット一体型)である。

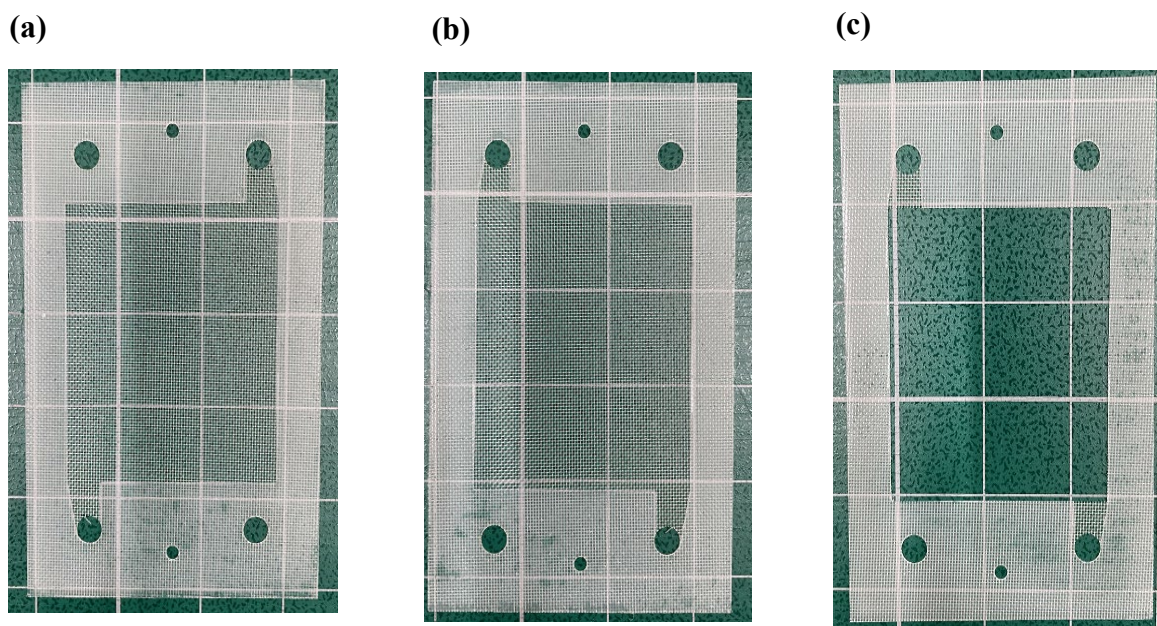
### 2. 3. 1 電極部

本研究で使用した電極部は溶液供給の役割も持ち合わせており、外部から海水と河川水を取り入れ内部の流路からスタック内に溶液を供給し、電極における有効膜面積は  $30 \text{ [cm}^2\text{]}$  ( $5 \text{ [cm]} \times 6 \text{ [cm]}$ )である。電極は Ag-AgCl 電極を使用し、各電極で発生する反応は以下の通りである。



### 2. 3. 2 一体型スペーサー

本研究で使用したガスケット(膜間距離  $400 \text{ [}\mu\text{m}]$ )とスペーサーを一体化した一体型スペーサーの画像を **Fig. 9** に示す。ガスケットとスペーサーを一体型にすることにより RED スタックの組み立て時間を短縮することが出来ると同時に、ガスケットとスペーサーの間で生じる歪みを防ぎ、ガスケット部とメッシュ部の厚さがほぼ同等になるため、内部漏れを抑制することができる。**Fig. 9(a)**、**Fig. 9(b)**はそれぞれ平膜用の海水流路、淡水流路のスペーサーであり、**Fig. 9(c)**は PF 膜用の淡水流路スペーサーである。ここで PF 膜を使用した RED スタックの河川水区分画はスペーサー網が不要となるため、有効膜面積内はスペーサー網が存在しない。また PF 用海水流路スペーサーは平膜用と同じものを使用した。



**Fig. 9.**  $400 \text{ [}\mu\text{m}]$  spacers for (a) seawater section, (b) river water section, (c) river water section for profiled IEMs.

### 2. 3. 3 RED スタックの構造

RED による発電を行うための RED スタックを Fig. 10 に示す。Fig. 10 (a)は平膜用スタック, Fig. 10 (b)は PF 膜用スタックである。ここで AEM, 河川水側の一体型スペーサー, CEM, 海水側の一体型スペーサーの順で積み重ねたものを一対とし, 10 対のスタックを積層した。そしてその両側に電極部を設置した。ここで PF 膜は河川水側に PF 構造が配置されるように積層する。これにより PF 膜自体の凹凸構造が流路の役割を果たすため, 河川水流路部のスペーサー網が不要となる。

### 2. 4 平膜と PF 膜を使用した RED スタックの発電特性評価

本研究で RED 発電特性評価は Fig. 11 に示す発電評価システムを用いた。ここで流通させる溶液は模擬海水 (50 [mS/cm] NaCl) 及び模擬河川水 (0.3 [mS/cm] NaCl), 電極溶 (3.0 [mol/dm<sup>3</sup>] NaCl) とした。また, 模擬海水及び模擬河川水, 電極溶液は送液ポンプによって送液した。膜は A-2/C-2 の平膜と PF 膜を使用した。RED スタックは 50 [mS/cm] NaCl 溶液に 24 [h] 以上浸漬させた後に電子負荷装置を接続し, 負荷抵抗の値を変化させることで電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 測定を行い, この結果より発電特性を評価した。

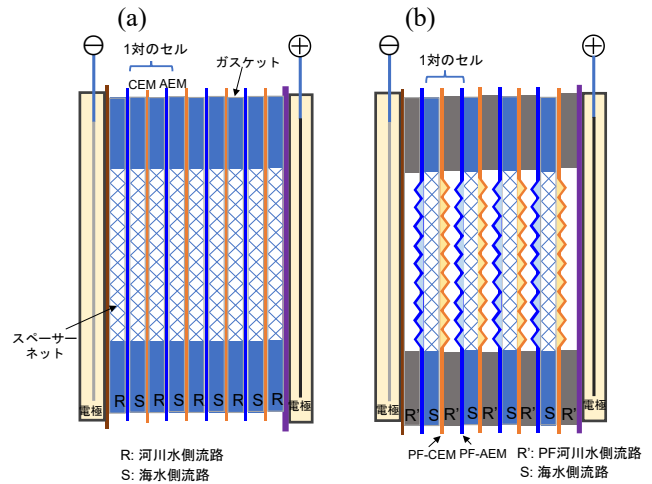


Fig. 10. RED stacks of RED performance test: (a) for flat sheet IEMs, (b) for profiled IEMs.

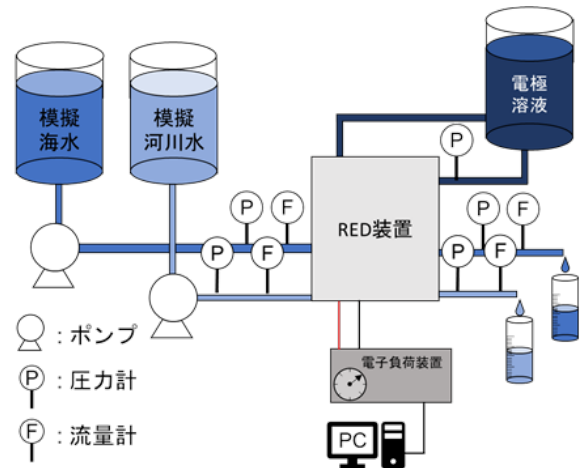


Fig. 11. Flow chart of RED performance test.

## 3. 結果と考察

### 3. 1 各 IEM の基礎特性の結果

本研究で使用した AEM と CEM の基礎特性を Table. 1 に示す。ここで 0.5 M NaCl を使用した場合の膜の輸率は A-2 と C-2 がそれぞれ 0.99 と 0.94 であり, 膜抵抗は A-2

と C-2 がそれぞれ 0.28, 0.21 [ $\Omega\text{cm}^2$ ] を示した。これは標準市販イオン交換膜の約 10 分の 1 の値である。この理由として A-2 と C-2 の膜厚が市販イオン交換膜の約 5 分の 1 であるためであると考えられる。

Table. 1 Properties of cation exchange membrane and anion exchange membrane used in this study.

| Type | Charge density<br>$C_x$ [mol/dm <sup>3</sup> ] | Ion transport number<br>$t$ [-] | Resistance<br>$R_m$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ] | Thickness<br>$d$ [ $\mu\text{m}$ ] |
|------|--|---------------------------------|---|------------------------------------|
| A-2  | 0.70   | 0.99                            | 0.28  | 34                                 |
| C-2  | 0.43   | 0.94                            | 0.21  | 34                                 |

### 3. 2 平膜とPF膜を用いたRED発電特性評価

#### 3. 2. 1 開回路電圧と低濃度溶液の濃度変化の関係

2. 3で示した条件で組み立てたREDスタックに模擬海水と模擬河川水を供給しI-V測定を行った。スタック内の模擬海水、模擬河川水は両溶液共にスタックの下側から供給した。ここで $PD_{gross}$  : RED総出力密度 [ $W/m^2$ ]とする。本研究で使用したスタックは、溶液供給流路の出口側の圧力が大気圧である開放系と仮定して、圧力損失は模擬海水流路と模擬河川水流路の入口圧力の値と定義している。研究では、河川水側は線速度 2 [ $cm/s$ ]に設定し、海水側の線速度は $PD_{gross}$ が最も高い値を得る入口圧力を実験的に導き、その値を設定した。これは、海水側の圧力を上げることで溶液抵抗の高い河川水側の膜間距離を短縮し、 $R_{int}$ を低減することによる $PD_{gross}$ の向上が目的である。

一方で過度な膜間距離の短縮は、河川水流路が狭くなりすぎることによって濃度分極抵抗の影響が大きくなる。またPF膜においては流路が潰れてしまうなどの問題が生じる。海水流路にかかる圧力から河川水流路にかかる圧力を引いた値を $\Delta P_a$  [ $kPa$ ]とし、 $PD_{gross}$ が最も高くなる $\Delta P_a$ を測定した。その結果、平膜では圧力差 $\Delta P_a = 1$ 、PF膜では圧力差 $\Delta P_a = 1$ が最適な値となった。この $\Delta P_a$ になるように線速を設定し発電特性評価を行った。

Fig. 12に一例としてPF膜を使用したREDスタックに50 [ $mS/cm$ ] NaCl溶液と0.3 [ $mS/cm$ ] NaCl溶液を供給したときのI-V曲線を示す。このI-V曲線において、電流 $I = 0$  [ $A$ ]のときに $V_{oc}$ が得られる。また、I-V曲線の傾きからは $R_{int}$ が得られる。このように各IEMを使用したREDスタックの各濃度条件において得られるI-V曲線から $V_{oc}$ 及び $R_{int}$ を求めた。

Fig. 13に $V_{oc}$ と低濃度溶液の濃度変化の関係を示す。平膜とPF膜のどちらを使用した場合も低濃度溶液の電気伝導度が最も低い0.3 [ $mS/cm$ ]にて $V_{oc}$ が最も高くなり、低濃度溶液の電気伝導度が高まるのに伴い $V_{oc}$ は低下した。 $V_{oc}$ はREDスタック内で生じる膜電位の総和であることから、同じ対数、IEMの場合、IEMを挟む溶液の塩分濃度差が同じであるならば一定値を示す。ここでは高濃度溶液の塩分濃度を一定とし、低濃度溶液の塩分濃度を高めたことでREDスタック内の塩分濃度差が小さくなり $V_{oc}$ が低下したと考えられる。Fig. 13に示すように $V_{oc}$ は平膜とPF膜を使用した場合、低濃度側濃度が4.0 [ $mS/cm$ ]以上に

おいて、4~14%低い値を示したが、全体的にほぼ同じ値を示した。この結果よりPF膜に使用しているIEMは平膜と同じA-2/C-2であるので、この結果より平膜に凹凸構造を形成する加工を行っても、膜の選択透過性には影響がないことが判明した。

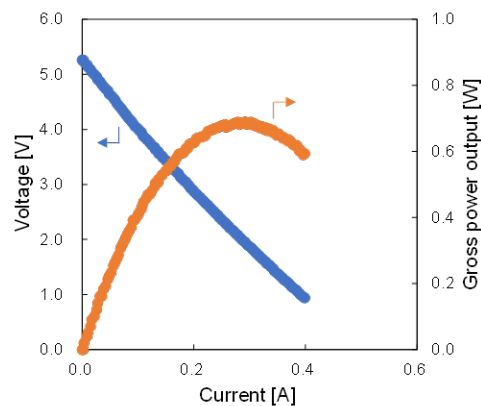


Fig. 12. Voltage-current and power output-current curves of RED stack using profiled IEMs. 50  $mS/cm$  model seawater and 0.3  $mS/cm$  model river water were fed to the stack.

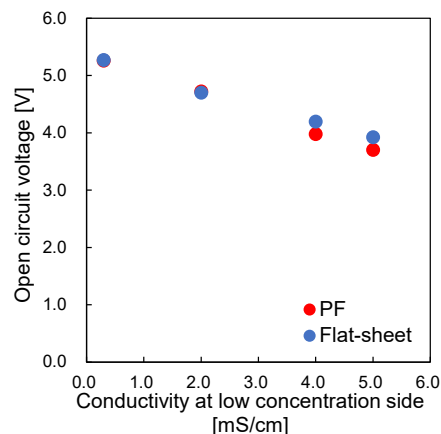


Fig. 13. I-V curve of RED stack using profiled IEM. 50  $mS/cm$  model seawater and 0.3  $mS/cm$  model river water were supplied.

### 3. 2. 2 RED 内部抵抗と低濃度溶液の濃度変化の関係

$V_{oc}$  から外部抵抗を減少させると、電流が増加し、電圧は減少する。ここで描かれる  $I-V$  曲線の傾きからは  $R_{int}$  が得られる。また Fig. 6 に示したように、電流の増加に伴い、出力は増加し、最大値を示した後、減少する。Fig. 14 に各濃度条件における最大総出力時の電流値における  $R_{int}$  を示す。平膜と PF 膜を使用した場合は、共に低濃度溶液の電気伝導度が最も低い 0.3 [mS/cm] において  $R_{int}$  が最も高くなり、低濃度溶液の電気伝導度が高まるのに伴い  $R_{int}$  は低下した。これは低濃度溶液の電気伝導度が高まることで、低濃度溶液の溶液抵抗が小さくなり、(2)式に示す  $R_{int}$  が低減したことによると考えられる。また、PF 膜を使用した場合の  $R_{int}$  は、各濃度条件において平膜より低い値を示した。例えば、低濃度溶液の電気伝導度が 0.3 [mS/cm] において PF 膜は、平膜の 25.86 [ $\Omega$ ]より 54%低い 12.00 [ $\Omega$ ]を示した。これは Fig. 4(b)に示したように、PF 膜を使用した RED スタックでは IEM の構造自体が流路役割を担うためスペーサー網が不要となる。これにより低濃度溶液流路部の電気抵抗が低減され、 $R_{int}$  も低減したと考えられる。

### 3. 2. 3 RED 総出力密度と低濃度溶液の濃度変化の関係

RED スタックに模擬海水と模擬河川水を供給した時の  $I-V$  測定の結果から RED 総出力密度  $PD_{gross}$  を算出して比較した。Fig. 15 に平膜と PF 膜を使用した RED スタックにおける単位膜面積当たりの  $P_{Max}$  を示す  $PD_{gross}$  と低濃度溶液の濃度変化の関係を示す。この図よりどの IEM を使用した場合でも、 $PD_{gross}$  は低濃度溶液伝導度が高くなるとともに増加し、最大値を示した後減少した。先述したように、RED において高濃度溶液の塩濃度を一定とした場合、低濃度溶液の塩濃度が高いほど  $R_{int}$  が低減される。しかし、RED スタック内部での塩分濃度差が小さくなるため  $V_{oc}$  は低下する。そのため、各 RED スタックにおいて最大出力を得られる最適な塩濃度比が存在する。 $PD_{gross}$  は、各 IEM における最も高い値で比較すると、平膜の 0.92 [ $W/m^2$ ] に比べ、PF 膜では 1.59 倍高い 1.47 [ $W/m^2$ ] を示した。先述したように、PF 膜を使用した RED スタックではスペーサー網が不要となるため  $R_{int}$  が低い値を示す。これにより  $PD_{gross}$  が高い値を示したと考えられる。

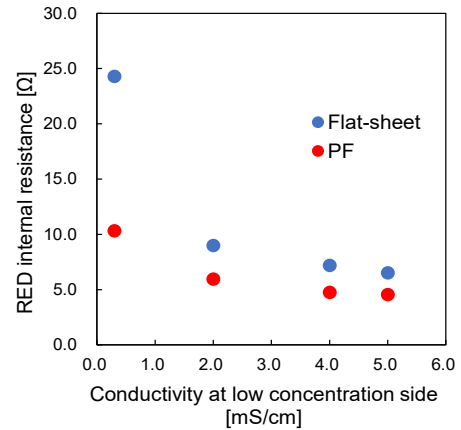


Fig. 14. Comparison of  $R_{int}$  for each conductivity at low concentration side condition.

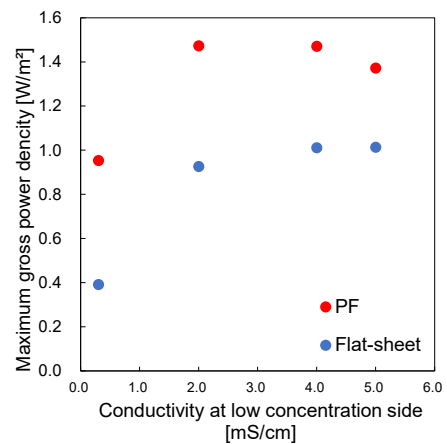


Fig. 15. Comparison of  $PD_{gross}$  for each conductivity at low concentration side condition.

## 4. まとめ

本研究では RED スタックに使用されるイオン交換膜の膜構造の違いが発電特性に及ぼす影響を検討するために、平膜と PF 膜で構成された RED スタックに模擬海水、模擬河川水を供給して低濃度溶液の濃度を変化させながら発電特性評価を行った。

各濃度条件で  $V_{oc}$  は平膜と PF 膜を使用した場合、ほぼ同じ値を示した。これは PF 膜に使用平膜に凹凸構造を形成する加工を行っても、の選択透過性には影響がないことを示している。

平膜と PF 膜の両方の RED スタックにおいて低濃度溶液の電気伝導度が最も低い 0.3 [mS/cm] において  $R_{int}$  が最も高くなり、低濃度溶液の電気伝導度が高まるのに伴い  $R_{int}$  は低下した。これは低濃度溶液の電気伝導度が高



まることで、低濃度溶液の溶液抵抗が小さくなり、(2)式に示すように AEM, CEM, 高濃度溶液流路, 低濃度溶液流路の電気抵抗と電極の電気抵抗の和で構成されている  $R_{int}$  が低減したことによると考えられる。また、PF 膜を使用した場合の  $R_{int}$  が各濃度条件において平膜より低い  $R_{int}$  を示した。これは Fig. 4 (b) に示したように、PF 膜を使用した RED スタックでは IEM の構造自体が流路役割を担うため、スペーサー網が不要となり、低濃度溶液流路部の電気抵抗が低減されたためであると考えられる。各膜における最も高い  $PD_{gross}$  を比較すると、平膜の  $0.92 [W/m^2]$  に比べ、PF 膜は 1.59 倍高い  $1.47 [W/m^2]$  を示した。これは、PF 膜を使用した RED スタックでは低濃度溶液側のスペーサー網が不要となるため、 $R_{int}$  が低減されることによるものと考えられる。以上の結果より、本研究で作製した PF 膜の優位性が確認された。

## 5. 文献

- 1) 首相官邸  
[https://www.kantei.go.jp/jp/99\\_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html](https://www.kantei.go.jp/jp/99_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html)
- 2) 環境省  
<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/keikaku/211022.html#:~:text=>
- 3) エネルギー白書 2022 経済産業省  
第 2 部 エネルギー動向 第 1 章 国内エネルギー動向第 3 節 一次エネルギーの動向  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2022/html/2-1-3.html>
- 4) 関西電力 再生可能エネルギーの課題  
[https://www.kepcoco.jp/energy\\_supply/energy/newenergy/about/task.html](https://www.kepcoco.jp/energy_supply/energy/newenergy/about/task.html)
- 5) 内閣府  
<https://www8.cao.go.jp/ocean/kokkyouritou/kokkyouritou.html#:~:text=>
- 6) R. E. Pattle, Production Of electric Power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile, Nature 174 (1954) 660.
- 7) D. A. Vermaas, Energy generation from mixing salt water and fresh water Smart flow strategies for reverse electro dialysis © 2013, David Vermaas Printed by: Gildeprint Drukkerijen, The Netherlands.
- 8) D. A. Vermaas et al., Fouling in reverse electro dialysis under natural conditions, WATER RESERCH 47 (2013) 1289-1298.
- 9) 安保 貴和, 実証化に向けた逆電気透析発電におけるスタック構造の検討, 平成 31 年 3 月修士論文.
- 10) D. A. Vermaas et al., Power generation using profiled membranes in reverse electro dialysis. J. Membr. Sci., 385-386 (2011) 234-242.
- 11) E. Güler et al., Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electro dialysis. J. Memb. Sci., 458 (2014) 136-148.
- 12) S. Pawlowski et al., Computational fluid dynamics (CFD) assisted analysis of profiled membranes performance in reverse electro dialysis. J. Memb. Sci., 502 (2016) 79-190.
- 13) S. Pawlowski et al., Improved fluid mixing and power density in reverse electro dialysis stacks with chevron-profiled membranes. J. Membr. Sci., 531 (2017) 111-121.
- 14) C. Klaysom et al., Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 6959-6989.

## Development of Highly Efficient Salinity Gradient Energy Conversion System using Novel Profiled Ion Exchange Membranes

Mitsuru Higa<sup>1,2</sup>, Eiichi Toorisaka<sup>1,2</sup>, Yu Sugimoto<sup>1,2</sup>, Yuriko Kakihana<sup>1,2</sup>, Minato Higa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,

<sup>2</sup> Blue Energy center for SGE Technology (BEST), Yamaguchi University

### Summary

In recent years, stacks consist of a cation exchange membrane (CEM), a high salinity feed path, an anion exchange membrane (AEM), and low salinity feed path are used for salt concentration and desalination in electrodialysis (ED). Reverse electrodialysis (RED) also used stack with the same structure and converts the salinity gradient energy (SGE) between brines of two salt concentrations into electric power. One of the barriers to obtain the high efficiency of the SGE conversion process is the high electrical resistance of the low salinity feed path caused by a spacer net that is made from non-ionic conductive material and keep distance between the CEM and AEM constant. This study aims to fabricate profile (PF) membranes that reduce the electrical resistance of both the membrane and the feed path, and also reduce the fouling properties by giving novel shapes in the CEM and AEM. PF membranes were fabricated from commercial flat sheet membranes (C-2 and A-2, ASTOM Corp. Tokyo, Japan) and self-made flat sheet membranes as base films. RED stacks were constructed with the flat sheet and PF membranes.

The characteristics of the stacks were evaluated to develop a high-efficiency SGE conversion system. PF membranes were fabricated from the flat sheet membranes by a hot-pressing method. RED stacks with 40 pairs and 400 [ $\mu\text{m}$ ] membrane distance were constructed using the flat sheet and PF membranes, respectively. A model seawater (50 mS/cm NaCl solution) and model river water (0.3, 2.0, 4.0, 5.0 mS/cm NaCl solution) as high and low salinity solutions, respectively, were used in the RED power generation test. The current-voltage ( $I$ - $V$ ) and current-power ( $I$ - $P$ ) curves were obtained for each concentration condition by connecting an electronic load device to the two electrodes of the RED stack and controlling the resistance between the electrodes. From the  $I$ - $P$  curve, the maximum power density ( $PD_{\text{gross}}$ ), which represents the maximum RED power output per unit membrane area, was calculated.  $PD_{\text{gross}}$  of both the two stacks increased with increasing conductivity of the low feed solution and reached a maximum value. In the case of the RED power generation test with PF membrane, the maximum  $PD_{\text{gross}}$  was obtained as 1.47 W/m<sup>2</sup> at an electrical conductivity of 2.0 mS/cm for the low feed solution. On the other hand, the value for the flat sheet membrane was 0.92 W/m<sup>2</sup>, indicating that the stack with PF membrane showed 1.59 times higher value than that with flat sheet membrane. Jiyeon Choi et al. reported a  $PD_{\text{gross}}$  of 1.39 W/m<sup>2</sup> of RED power generation test using PF membranes they made. This means that the PF membrane stack used in this study shows the highest power density in the world.