

## 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(III)

比嘉 充<sup>1,2</sup>, 通阪 栄一<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

イオン交換膜の表面に凹凸構造を形成したプロファイル(PF)膜を用いた研究では大型の逆電気透析(RED)スタックを使用した例は少ない。昨年度報告した直線状 PF 膜は凹凸構造が PF の凸の両側の縁で維持されているため、大きなスタックにおいて、その凹凸構造の維持が困難である。そこで本研究では直線状の PF 形状とは異なる点線状 PF 膜を開発した。点線状 PF 膜は膜面積を大きくした場合においても、その凹凸構造が維持されることが予測される。本研究ではこの新規凹凸構造の PF 膜を作製し、抵抗の大きな低塩濃度側(LS)流路でこの PF 膜の凸形状が向かい合うようにセルを構築する。この PF 膜および平膜を用いたスタックにおける RED の発電特性を評価し、その性能の比較を行った。

平膜と PF 膜で構成された RED スタックに NaCl 溶液で作製した模擬海水、模擬河川水、模擬下水処理水を供給して発電特性評価を行った。電子負荷装置を RED スタックの電極に接続し、負荷抵抗を変化させて電流と電圧を測定し、得られた結果から PF 膜スタックと平膜スタックの発電特性を比較した。

上記のどの濃度条件においても 2 つの膜スタックの開回路電圧はほぼ同じ値を示した。これは平膜を用いて PF 膜の凹凸構造を形成しても、膜の選択透過性に影響がないことを示している。模擬海水(50 mS/cm NaCl)、模擬河川水(0.3 mS/cm NaCl)を供給した場合の RED 発電試験において PF 膜スタックの内部抵抗は平膜の 4 分の 1 以下の値となり、平膜より 300%高い出力密度が得られた。また PF 膜を使用したスタックの圧力損失は平膜より 13%低い値を示した。これは PF 膜の凹凸構造により、遮蔽物となるスペーサー網が不要になることで、LS 側流路の電気抵抗及び送液抵抗が低減されたためであると考えられる。この結果から PF 膜のスタック発電出力の向上、また送液エネルギーの低減に対する効果が実証された。次に下水処理水相当の NaCl(0.3~3.0 mS/cm)、を使用した場合の PF 膜と平膜で構成されたスタックの発電評価を行った。その結果、PF 膜スタックでは 1.0 mS/cm の LS 側伝導度において 1.47 [W/m<sup>2</sup>]、平膜は 0.61 [W/m<sup>2</sup>]となり、PF 膜は平膜よりも 2.4 倍高い出力密度を示し、これより下水処理水相当の LS 側溶液の場合においても PF 膜の優位が実証された。

### 1. 研究目的

近年世界の人口増加に伴い、世界のエネルギー需要が拡大している。世界の多くは化石燃料を用いた発電が多く、環境汚染や地球温暖化に大きく影響を及ぼしている。このような問題を解決するために環境への影響が少ない再生可能エネルギーの拡大が求められている。そこで近年、濃度の異なる 2 つの食塩水を混合することで発生する塩分

勾配エネルギー(SGE)が再生可能エネルギー源として注目されている。SGEは理論上、約 2.6 TW のエネルギーが利用可能であり、エネルギー回収のための重要な源となっている<sup>1)</sup>。分離膜を利用して SGE を電力に変換する塩分濃度差発電には主に半透膜を用いる浸透圧発電(Pressure Retarded Osmosis: PRO)とイオン交換膜(IEM)を用いる逆電気透析(Reverse Electro Dialysis: RED)発電

の二種類がある<sup>2)</sup>。これらの塩分濃度差発電は太陽光や風力発電と比較して、高設備稼働率(90%<sup>></sup>)と低設置面積という利点を有する。また海水相当の塩分濃度では PRO より RED が優位であるという報告がある。

RED 発電は、IEM によって作り出される電気化学的ポテンシャルを利用して発電する技術で、海水(SW)と河川水(RW)などを利用できるため、エネルギー源の枯渇の懸念がない。また、気象条件に左右されにくく稼働率も高いため、新たな発電方法として大きな可能性を秘めている<sup>3)</sup>。

RED スタックは、2つの電極間に陽イオン交換膜(CEM)と陰イオン交換膜(AEM)を交互に配置した構造である。膜間距離を一定に保ち、流路を形成し、溶液を攪拌する役目として、スペーサーネット付きのガスケットが膜間に配置している。高濃度溶液(HS)と低濃度溶液(LS)を交互に膜間に供給することで電位差が発生する。外部負荷抵抗を2つの電極に接続すると、高濃度側から低濃度側へのイオン拡散が起き、電極での酸化還元反応によって電流に変換され、RED スタックは発電することができる<sup>1-3)</sup>。

RED スタックの性能の指標として膜面積あたりの電力(出力密度)がある<sup>4)</sup>。RED を、海水と河川水の混合から商業的に実現可能な技術とするためには、少なくとも  $2.0 \text{ W/m}^2$  が必要と推定されている<sup>5-7)</sup>。

この目標値に到達するため、電極構成<sup>8,9)</sup>、供給溶液濃度<sup>10,11)</sup>、流量<sup>12)</sup>、温度<sup>13)</sup>など様々な運転条件に焦点を当てて多くの研究が行われてきた。特に RED システムにおいて、出力密度は電気伝導度の低い LS 区間の膜間距離とその区間にあるスペーサー網の材質や形状が大きく影響を及ぼしている<sup>14)</sup>。LS 側の電気抵抗は膜間距離を短縮することで減少させることができるが<sup>15)</sup>、溶液を供給するためのポンプエネルギーが増加し<sup>16)</sup>、また LS 溶液内の膜汚染物質による流路の閉塞による出力低下が報告されている。また、膜間距離の維持と溶液攪拌を目的として使用するスペーサーは、ポリエチレンやポリプロピレンなどの絶縁体で作製されるため、スペーサー遮蔽効果と呼ばれる<sup>17,18)</sup>、IEM から溶液側へのイオン拡散の障壁となる。これが RED セルの内部抵抗を増大させる要因の1つとなり、イオン伝導性のスペーサーを用いることで電気抵抗を減少させることができるが、溶液を供給するときの水圧摩擦を減少させることはない<sup>6)</sup>。

このような問題を解決する方法としてプロファイル膜(PF 膜)の使用が挙げられる。PF 膜とは膜の表面に凹凸構造を有した膜であり、この凹凸構造が重なることでスペーサーの役割を果たす。そのためスペーサーが不要となり内部抵抗が減少するだけでなく、送液ポンプのエネルギーの減少が見込めることから RED の正味出力向上には優位な手法である。

これまで様々な PF 膜を用いた RED 発電性能評価が行われてきた。David A. Vermaas らは2種の PF 膜を作製し、通常の RED スタックよりも40%以上の高い値を示した<sup>19)</sup>。Pawlowski らの PF 膜は、良好な混合を改善するために数値流体力学シミュレーションによって設計し、 $0.5 \text{ W/m}^2$  という最高の正味電力密度が得られた<sup>20)</sup>。Jiyeon Choi らは極薄細孔充填膜上に PF 膜を用いることで最大出力密度  $1.39 \text{ W/m}^2$  を示した<sup>21)</sup>。Jiyeon Choi らは天然の地下水と下水処理水を用いて連続運転した結果出力は平膜と比べ2倍の正味出力を維持することができた<sup>22)</sup>。Guler らは直線リッジ、波形、丸柱と同様の波形を持つ PF 膜の RED スタックでの性能を実験的に調査し、柱状プロファイル膜を使用した際、正味電力密度が20%高い性能を示した<sup>23)</sup>。Gurreri ら CFD ツールによって、四角柱と丸柱を持つプロファイル膜の性能をシミュレートし、丸柱は角柱よりも性能が良いと予想された<sup>24)</sup>。

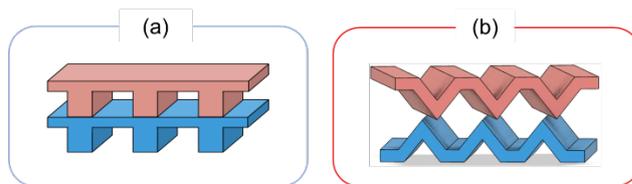
これらの研究から PF 膜と平膜を比較した結果、スペーサー網の代わりに PF 膜を用いることで約 11.1~1.4 倍の正味出力密度が得られることが示された。しかしながら、使用された PF 膜はいずれも平膜上に凸構造を形成した形状(**Fig. 1(a)**)であり、(1)凸構造の箇所では膜が局所的に厚くなるため平均膜抵抗が増加する、(2)PF-AEM または PF-CEM の凸部が対面した箇所では反対荷電を有する膜同士が面で接触し、この接触面ではカチオンもアニオンも透過できないため有効膜面積が減少する。したがって、従来の PF 膜は低濃度側流路部のスペーサーを無くしたことで一定の内部抵抗の低減を達成したが、さらなる改善の余地がある。

我々のグループでは、1枚の均一な厚みを有する平らな IEM に凹凸構造を形成させた PF 膜(**Fig. 1(b)**)を提案している<sup>25)</sup>。この PF 膜とセルは膜の厚みが全領域でほぼ一定で低膜抵抗であること、PF-AEM と PF-CEM の向かい合わせた凸形状の接触は点接触であり、CEM と

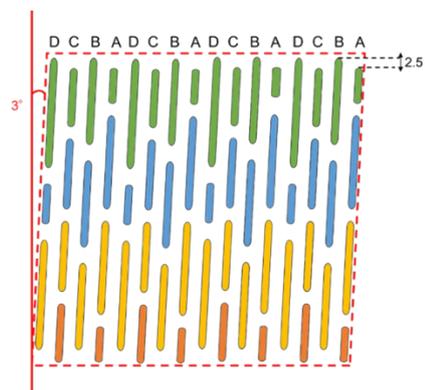
AEM の接触部によるイオン輸送阻害が少ないなどの利点がある。これらの構造的な特徴は、従来研究されてきた PF 膜と比較して PF 膜の膜抵抗の減少、および IEM を介した流路の間のイオン輸送を改善し、RED スタックの高出力化が期待される。

昨年度の研究報告ではイオン交換膜に直線状の凸構造を形成した PF 膜の作製とその発電特性について述べた。この直線状 PF 膜では、セル内の溶液が流れる方向とは PF-CEM では時計回りに 3°傾いた凸構造が直線状に溶液の入口側から出口側に形成し、PF-AEM では反時計回りに 3°傾いた凸構造凸構造を形成することで、**Fig. 1(b)**に示すように PF-CEM と PF-AEM の凸部の頂点が接することで、膜間距離を保つようになっている。これまで PF 膜を用いた RED スタックの多くは 5 cm × 6 cm 程度の小型が多く、これ以上の大型の RED スタックで PF 膜を使用した例は我々が知る範囲では報告が行われていない。昨年度報告した直線状 PF 膜の欠点として、PF の凹凸構造は PF の凸の両側の縁で維持されているため、大きなスタックにおいて、PF 膜の凹凸構造を維持することが困難である点がある。そこで本研究ではこの昨年度報告した直線状の PF 形状とは異なる、点線の PF 形状を提案する。PF の凹凸構造は PF の凸の両側の縁で維持されているため、点線状 PF 膜は膜面積を大きくした場合においても、その凹凸構造が維持されることが予測される。**Fig. 2** に点線状 PF 膜の凹凸パターンの一部を示す。ここではパターン A~D までの異なった点線状の凸構造が膜内に形成されている。このように 1 つの凸構造が比較的短いパターンでスタック全体に形成される。そのため 1 つ 1 つの凸部の機械的強度が高まり、また点線形状は直線形状よりも溶液の流れがスムーズになり圧損低下が期待できる。

本研究ではこの新規凹凸構造の PF 膜を作製し、抵抗の大きな低塩濃度側流路でこの PF 膜の凸形状が向かい合うようにセルを構築する。この PF 膜を用いたスタックおよび、平膜を用いたスタックにおける RED の発電特性を評価し、その性能の比較を行った。



**Fig. 1** Schematic diagram of (a) conventional PF membranes and (b) novel PF membranes



**Fig. 2** Schematic diagram of the convex pattern on the dotted type PF membrane

## 2. 研究方法

### 2. 1 理論

#### 2. 1. 1 塩分濃度差エネルギー

先述した通り RED は SGE を電力に変換することで発電を行う。2 つの異なる塩分濃度を有する溶液間における SGE は混合のギブスエネルギー変化(1)式より表される<sup>18)</sup>。

$$SGE = 2RT(V_{LS}C_{LS}\ln\frac{C_{LS}}{C_M} + V_{HS}C_{HS}\ln\frac{C_{HS}}{C_M}) \quad (1)$$

$SGE$  : 塩分濃度差エネルギー [W]

$R$  : 気体定数 8.314 [J/mol K]

$T$  : 溶液の絶対温度 [K]

$V_{LS}$  : 河川水入口水量 [ $m^3/s$ ]

$C_{LS}$  : 河川水入口濃度 [ $mol/m^3$ ]

$V_{HS}$  : 海水入口水量 [ $m^3/s$ ]

$C_{HS}$  : 海水入口濃度 [ $mol/m^3$ ]

#### 2. 1. 2 開回路電圧

RED における開回路電圧 (Open circuit Voltage: OCV)  $V_{OC}$  とは、RED スタックの電極間に負荷抵抗を接続せず、電流が流れていない状態で発生する電圧のことであり、(2)式より表される。なお本研究では簡単のために、溶液の活量係数は 1 と仮定し計算を行った。

$$V_{oc} = \alpha N \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\gamma_{HS} C_{HS}}{\gamma_{LS} C_{LS}} \right) \quad (2)$$

- $V_{oc}$  : 開回路電圧 [V]  
 $\alpha$  : CEMとAEMの選択性の合計 [-]  
 $R$  : 気体定数 8.314 [J/mol K]  
 $T$  : 溶液の絶対温度 [K]  
 $z$  : イオンの価数 [-]  
 $F$  : ファラデー定数 96485 [C/mol]  
 $C_{HS}$  : 高濃度溶液の濃度 [mol/m<sup>3</sup>]  
 $C_{LS}$  : 低濃度溶液の濃度 [mol/m<sup>3</sup>]  
 $\gamma_{HS}$  : 高濃度溶液の活量係数 [-]  
 $\gamma_{LS}$  : 低濃度溶液の活量係数 [-]  
 $N$  : 膜の対数 [-]

### 2. 1. 3 内部抵抗

REDの内部抵抗 (Internal resistance)  $R_{int}$  は、スタックの電極抵抗, CEMとAEMの各膜抵抗, 高濃度側と低濃度側流路の溶液抵抗の合計であり, (3)式で表される。

$$R_{int} = \frac{N}{A} \left( R_{AEM} + R_{CEM} + \frac{d}{\kappa_{HS}} + \frac{d}{\kappa_{LS}} \right) + R_{el} \quad (3)$$

- $R_{int}$  : 内部抵抗 [ $\Omega$ ]  
 $R_{AEM}$  : AEMの膜面抵抗 [ $\Omega \text{ m}^2$ ]  
 $R_{CEM}$  : CEMの膜面抵抗 [ $\Omega \text{ m}^2$ ]  
 $\kappa_{HS}$  : 高濃度溶液の伝導度 [S/m]  
 $\kappa_{LS}$  : 低濃度溶液の伝導度 [S/m]  
 $R_{el}$  : 電極抵抗 [ $\Omega$ ]  
 $A$  : 膜1枚あたりの有効膜面積 [m<sup>2</sup>]  
 $N$  : 膜の対数 [-]  
 $d$  : 膜間距離 [m]

### 2. 1. 4 RED出力

REDスタックの等価回路は化学電池と同じであり, 電圧, 出力, 最大出力は以下の式で表される。

$$V_{stack} = V_{oc} - R_{int} I \quad (4)$$

$$P = V_{stack} I \quad (5)$$

$$P_{max} = \frac{(V_{oc})^2}{4R_{int}} \quad (6)$$

- $V_{stack}$  : REDスタックの電圧 [V]  
 $I$  : 電流値 [A]  
 $P$  : 出力 [W]  
 $P_{max}$  : 最大出力 [W]

### 2. 1. 5 ポンプエネルギーと正味出力

スタックに溶液を供給するポンプのエネルギー  $P_{pump}$  は, REDスタックを運転するために必要なエネルギーであり, REDで得られる発電量は, 総発電量からこのポンプエネルギーを差し引いた正味出力となるため, この値を求める際に重要な要素となる。 $P_{pump}$  は(7)式で表され, 本研究ではポンプ効率  $\eta_p$  は0.8と仮定して計算を行った。

$$P_{pump} = \frac{\Delta P_{HS} Q_{HS} + \Delta P_{LS} Q_{LS}}{\eta_p} \quad (7)$$

- $P_{pump}$  : ポンプエネルギー [W]  
 $\Delta P_{HS}$  : 高濃度溶液スタック入口と出口の圧力差 [Pa]  
 $\Delta P_{LS}$  : 低濃度溶液スタック入口と出口の圧力差 [Pa]  
 $Q_{HS}$  : 高濃度溶液流量 [m<sup>3</sup>/s]  
 $Q_{LS}$  : 低濃度溶液流量 [m<sup>3</sup>/s]  
 $\eta_p$  : ポンプ効率 [-]

上述のように正味出力  $P_{Net}$  はREDスタックにおいて実際に電力として得ることのできる発電量のことで最大出力  $P_{Max}$  からポンプエネルギー  $P_{pump}$  を引いた値である。

$$P_{Net} = P_{Max} - P_{Pump} \quad (8)$$

## 2. 2 実験装置と測定条件

### 2. 2. 1 PF膜の作製とその構造の測定

REDスタックのAEMおよびCEMとして使用したイオン交換膜, およびそれらの基礎特性をTable 1に示す。

このASE (Neosepta® ASE, アストム株式会社) およびCSE (Neosepta® CSE, アストム株式会社) は電極液が模擬海水および模擬河川水流路に漏れるのを防止するために機械的強度が高いこれらの膜を電極側の端膜として1枚ずつ使用した。またFKS-30, FAS-30 (Fumatech, ドイツ) を熱プレスで凹凸構造を形成することでそれぞれPF-CEM, PF-AEMを作製した。またこれらの膜は比較用の平膜Flat-CEM, Flat-AEMとしても使用した。これらの膜の基礎特性としてイオン交換容量, 輸率, 膜抵抗, 膜含水率と膜厚をTable 1にまとめる。ここでASE, CSEと, FKS-30, FAS-30ではイオン交換容量と輸率は大きな差がなく, 膜抵抗はFKS-30, FAS-30がASE, CSEよりも半分以下の値を示した。これはFKS-30, FAS-30の膜厚がASE, CSEの約1/3であることが主な原因と考えられる。

**Table 1** Fundamental properties of flat sheet IEMs used in this study.

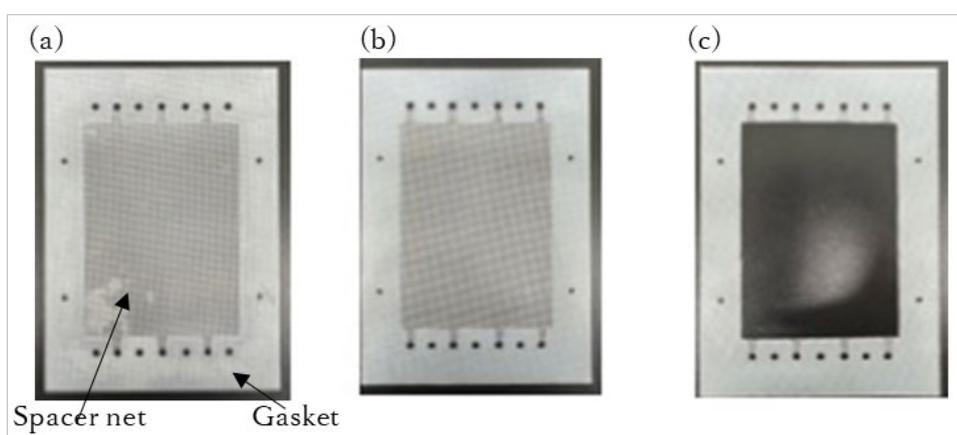
IEM	Ion-exchange capacity [mol/dm <sup>3</sup> ]	Transport number [-]	Membrane resistance [Ω cm <sup>2</sup> ]	Water Content [-]	Thickness [μm]
ASE	1.84	0.98	2.77	0.16	150
CSE	1.90	0.98	1.85	0.25	150
FKS-30	1.83	0.97	0.49	0.25	45
FAS-30	1.43	0.92	0.85	0.33	39

これらの IEMs は、0.5 M 濃度の NaCl に 24 h 以上浸漬させて膨潤平衡になった後に供給液の連通孔を油圧式抜き型裁断機 (0P-29-60, AKEBONO Machine Industry Co., Ltd, Japan) で打ち抜いた。打ち抜いた後の FKS-30, FAS-30 を金型上に置き、高周波融着装置 (PLASEST-7A YAMAMOTO VINITA CO., LTD, Japan) で熱プレス陽極 (電流 0.3 A, 定盤温度 70°C, プレス圧力 0.2 MPa, 溶着時間 198 s および冷却時間 99 s の条件) して金型の凹凸形状を賦形することで作製し、PF-C および PF-A を作製した。このプロファイル加工において PF-AEM は溶液流れ方向に対して時計回りに 3°傾けた凸構造を形成し、逆に PF-CEM は反時計回りに 3°傾けた凸構造を有する。作製した PF 膜の凹凸形状は共焦点レーザー顕微鏡 (OLS5100-EAT, Evident Corporation, Japan) を用いて測定した。

## 2. 2. 2 スペーサー一体型流路材の作製

ガasket一体型流路材は高周波融着装置を用いて平均厚み 200 μm の Ethylene-vinyl acetate (EVA) シート (ema softearth II, Okamoto Industries, Inc., Japan) および紗厚 173 μm でかつ 74% の空隙率のフィルター用メッシュ (TNo.36SS, Nippon Tokushu fabric Inc., Japan) で一体化成型をした。EVA シートは中央部にスタック内でのイオン交換膜の有効面積が 8 cm × 11 cm となるように、油圧式抜き型裁断機で裁断し、シリコンゴム, PET シート, フィルターメッシュ, EVA シート, PET シート順番で重ねたうえで、高周波融着装置による熱プレスで一体化させた。

その後、四隅に供給液の流路を確保する連通孔用の穴を油圧式抜き型裁断機で打ち抜いて作製した。**Fig. 3(a)** および **(b)** に作製した高濃度側流路と低濃度側流路用のスペーサー一体型流路材を示す。ここで、PF 膜の凸構造で膜間距離を確保させる河川側の流路材は、中央部のメッシュをカッターで切り取ることで除去した (**Fig. 3(c)**)。



**Fig. 3** Photograph of the channel material used in the RED stacks fabricated in this study.

- (a) HS-side spacer (S);
- (b) LS-side spacer for flat-IEMs (R);
- (c) LS-side spacer for PF-IEMs (R').

### 2. 2. 3 RED スタックの作製

RED セルを構築するために、まず凸部を上にした PF-AEM の上に Fig. 3(c)に示すスペーサ網がない低濃度側流路材を置き、その上に凸部を下にした、つまり凹部を上にした PF-CEM を重ねることで PF 膜セルを作製した。このように重ねることで、PF-AEM と PF-CEM の凸部同士が接触してセル内の膜間距離を保つことが出来る。このセルを 20 対積層し、その上下に端膜として ASE と CSE を設置した。

RED スタックの両端の電極は Ag/AgCl を使用した。

RED スタックの構成要素である AEM, CEM ガasket 一体型流路材、および電極をスタックさせた様子の模式図を Fig. 4 に示す。ASE および CSE を AgCl 電極側および Ag 電極側にそれぞれ向けてセットした。平膜用の Fig. 4(a)ではすべてのガasket にスペーサーネットがあるのに対して、PF 膜を使用した Fig. 4(b)の RED スタックでは、高濃度流路では平膜と同じ流路材を使用し、低濃度流路ではスペーサーネットのない流路材を使用した。これは、凹凸型 PF 膜の凸構造によって膜間距離および流路を確保したためである。

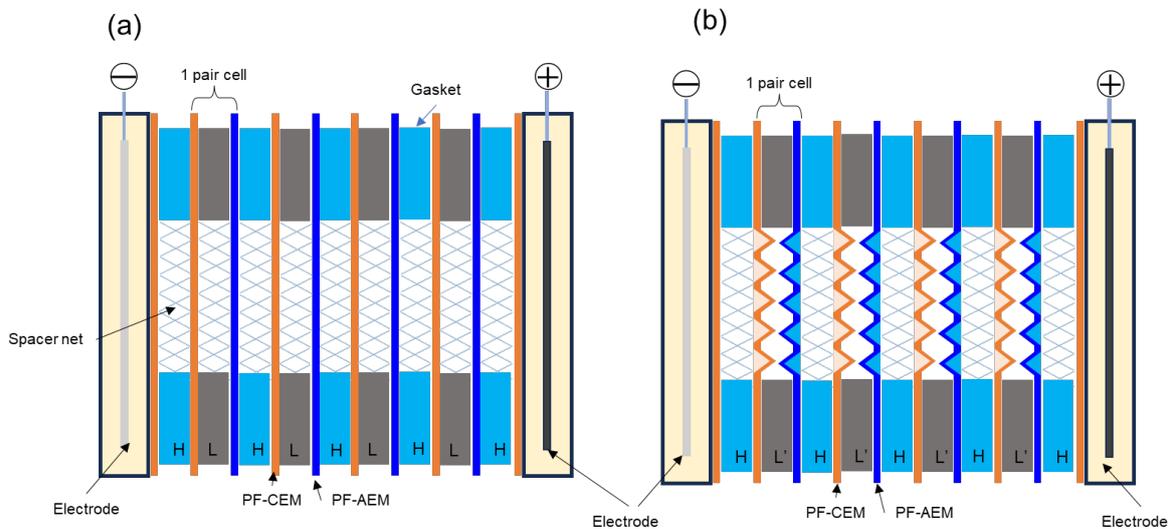


Fig. 4 Schematic diagram of RED stack for (a) flat membranes and (b) RED stack for PF membranes

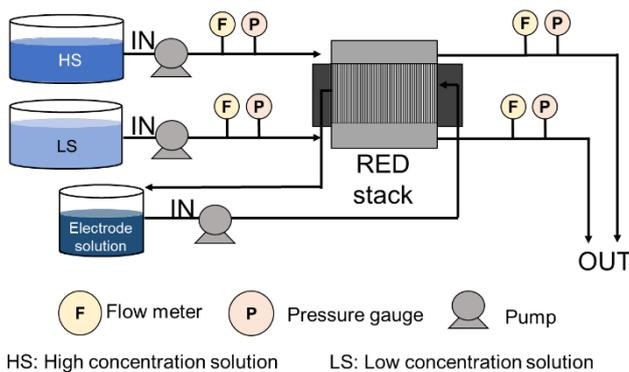


Fig. 5 Schematic diagram of the RED stack power generation characteristic evaluation system.

### 2. 2. 4 PF-IEMを用いた RED スタックの発電特性の評価

RED の発電特性は Fig. 5 に示すシステムで評価した。模倣海水および模倣河川水にはそれぞれ 50 および 0.3 mS/cm の伝導度の NaCl 水溶液を使用し、100 L ずつ調製した。また、これらの供給液はタンク中で  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  の温度となるように管理して、マグネットポンプ (MD-15R-N, IWAKI CO., LTD., Japan) で RED スタックへ送液した。RED スタックの入口/出口の流量は流量計 (OF05ZZWN, AICHITOKEIDENKI CORPORATION, Japan) で測定し、スタック内での低濃度の線速度を 2.0 cm/s に調整しながら実験を行った。また圧力計 (KDM30, KRONE CORPORATION, Japan) で RED スタックにかかる圧力差を測定した。そのとき出口に設置した伝導度計 (D-220C,

HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd., Japan)で伝導度を測定した。電極溶液は 3.0 M の NaCl 水溶液を循環させた。電子負荷装置(PLZ164W, 菊水電子工業株式会社)を RED スタックの電極に接続し、負荷抵抗を変化させその時の電流と電圧を測定し、得られた結果から PF 膜スタックと平膜スタックの発電特性を比較した。

### 3. 研究結果と考察

#### 3.1 作製した PF 膜の構造

PF 構造の構造を観察するために、一例として PF-CEM の膜表面の光学顕微鏡の画像を Fig. 6(a), Fig. 6(b)に示す。Fig. 6(a)は膜の一部の写真である。この写真から膜全体的に等間隔で凸構造が形成していることがわかる。また凸構造はある間隔で途中で点線状に途切れて存在していることが確認できる。Fig. 6(b)はその途切れた部分を拡大した図である。この写真では下から伸びている凸部と、上に伸びている凸部の間に平坦部が存在していることが確認できる。その詳細な寸法を測定するためにレーザー顕微鏡で撮影した PF 膜の凹凸構造を Fig. 7(a), Fig. 7(b)に示す。Fig. 7(a)は凸構造の先端部分を斜め上部から観察した図であり、凸構造が平坦部分へ緩やかな傾斜で連続的に繋がっている様子が確認できる。また Fig. 7(b)は PF-CEM の凸構造の断面方向の高さを測定した図であり、多少のノイズは存在しているが、凸構造がその両側の平坦部である裾野からほぼ対称的に高くなっており、平坦部からの凸部の高さは  $189\ \mu\text{m}$  であった。また同様に測定した PF-AEM の高さは  $217\ \mu\text{m}$  であった。

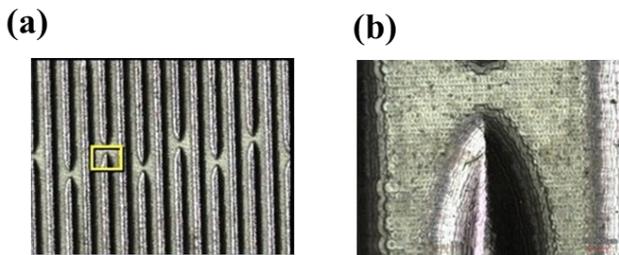


Fig. 6 Optical microscope images of part of the surface of a PF membrane. (a) Photograph of the surface, (b) Enlarged image of the tip of the convex structure

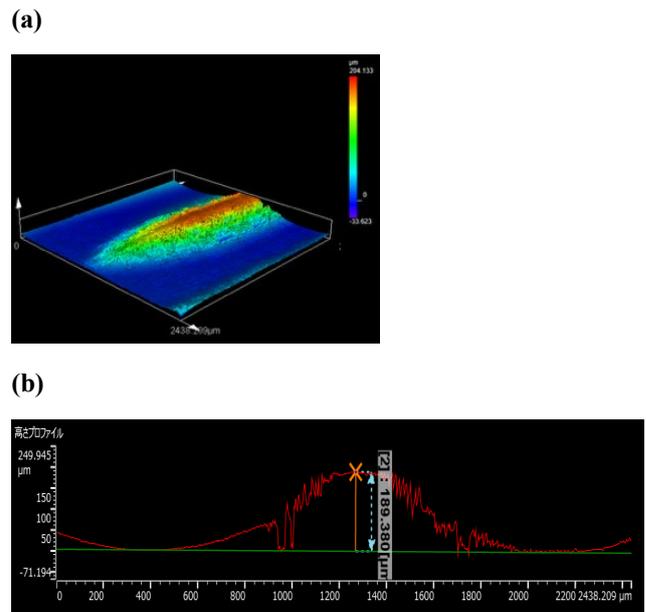


Fig. 7 Laser microscope photographs of (a) the surface of the obtained PF membrane, and (b) cross-sectional height of the convex part obtained from the image.

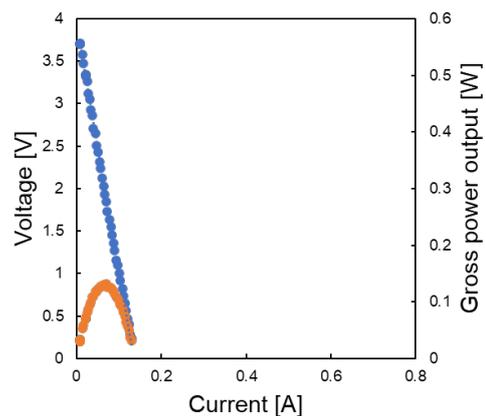


Fig. 8 Voltage-current and power-current curves for RED stacks using flat membranes.

Salty solution used: HS, 50 mS/cm NaCl; LS, 0.3 mS/cm NaCl. Pressure drop: HS, 17.4 kPa; LS, 13.7 [kPa].

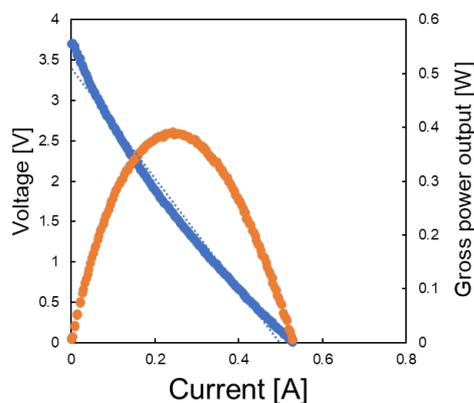
#### 3.2 平膜を使用した RED スタックの発電特性 (模擬海水と模擬河川水)

Fig. 8 に平膜を使用した 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。この時の圧力損失は LS 側で 4.4 [kPa] であった。この  $I-V$  曲線において、式(4)で示されるように、電流  $I=0$  [A] のときに開回路電圧  $V_{oc}$  が得られ、その値は 3.7 [V] であった。電圧は電流の増加と共に直線状に減少し、その傾きから式

(4)に示すように RED スタックの内部抵抗の値が得られる。この内部抵抗の値は 29.1 [ $\Omega$ ]を示した。またこのスタックは電流が 0.07 A のときに最大出力 0.13 [W]を示し、このピークにおける最大出力密度は 0.37 [W/m<sup>2</sup>]であった。

### 3. 3 PF 膜を使用した RED スタックの発電特性(模擬海水と模擬河川水)

PF膜を使用したREDスタックの発電特性を Fig. 9 に示す。この場合も平膜スタックと同様に、電圧—電流曲線はほぼ理論通りの直線的な関係を示した。この曲線から得られた開回路電圧と内部抵抗の値はそれぞれ 3.71 [V], 6.81 [ $\Omega$ ]で最大出力密度は 1.11 [W/m<sup>2</sup>]を示した。またこの時の圧力損失は LS 側で 3.9 [kPa]であった。



**Fig. 9** Voltage-current and power-current curves for RED stacks using PF membranes. Salty solution used: HS, 50 mS/cm NaCl; LS, 0.3 mS/cm NaCl. Pressure drop: HS, 17.4 kPa; LS, 13.7 [kPa].

### 3. 4 平膜と PF 膜を使用した RED スタックの発電特性比較

**Table 2** に平膜と PF 膜を使用した場合の RED 発電試験における開回路電圧、最大出力密度、内部抵抗と圧力損失を示す。PF 膜スタックは平膜スタックと同じ開回路電圧 3.70 V が得られた。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。また PF 膜の内部抵抗は 6.81 [ $\Omega$ ]であり、平膜の内部抵抗 29.1 [ $\Omega$ ]の 4 分の 1 以下の値を示した。これは PF 膜の凹凸構造により膜の表面積が増加したこと、及び PF 膜を使用した RED スタックではイオン交換膜の凹凸構造自体が流路役割を担うため遮蔽効果の原因となるスペーサー網が不要となる。これにより LS 流路部の電気抵抗が低減され、 $R_{int}$  が低減したと考えられる。

PF 膜スタックは平膜スタックと同じ開回路電圧を示しながら、その内部抵抗は約 4 分の 1 と低い値を示した。このため、PF 膜スタックの出力密度は 1.11 [W/m<sup>2</sup>]となり、平膜スタックの値 0.37 [W/m<sup>2</sup>]よりも 300%高い出力密度が得られた。また PF 膜スタックの溶液供給時の圧力損失は LS 側で 3.9 [kPa]となり、これは平膜スタックの 4.4 [kPa]よりも約 13%低い圧力損失となった。これは PF 膜スタックがスペーサー網を使用していないため、LCS 側の流路抵抗が低減したためであると考えられる。これらの結果から RED スタックにおける PF 膜の優位性が実証された。

**Table. 2** Comparison of RED power generation between RED stack using flat membranes and that using PF membranes.

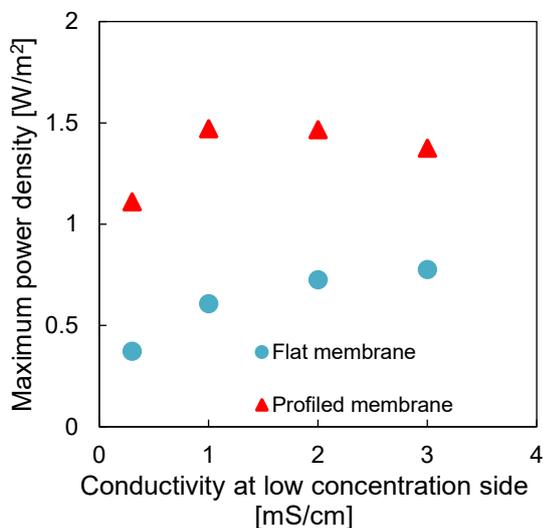
	Open circuit voltage	Total internal area resistance	Maximum power density	Pressure drop (LS side)
	[V]	[ $\Omega$ ]	[W/m <sup>2</sup> ]	[kPa]
Flat stack	3.7	29.1	0.37	4.4
PF stack	3.7	6.81	1.11	3.9

### 3. 5 LS 側の濃度変化における平膜と PF 膜を用いたスタックの発電特性評価

次に LS 側に下水処理水を用いた場合を想定した RED プラントにおける発電特性を検討する。この場合、下水処理水の塩分濃度は天候や場所などで変動することが考えられる。そのため LS 側の塩濃度を 0.3 mS/cm ~ 3.0 mS/cm に変化させて RED の発電特性評価を行った。Fig. 10 に

LS 側の濃度変化に対する平膜スタックと PF 膜スタックの最大出力の関係を示す。LS の濃度を高めると平膜および PF 膜スタックは 1 mS/cm までは共にその出力密度は上昇した。その後、平膜スタックの出力密度は増加しているのに対して、PF 膜は 1 mS/cm で最大値を示した後に、濃度の増加と共にわずかに低下している。これは平膜スタックの場合、LS の濃度が低いと、HS 側と LS 側の濃度差が高

いため、式(2)に示すように OCV は高い値を示すが、 $R_{int}$  も高いため、出力が低い値となる。LS 側濃度が増加すると LS 側の電気抵抗が減少するために  $R_{int}$  が低減する。平膜スタックの場合は出力に対する LS 側電気抵抗の低下の寄与が OCV の減少より大きいため、LS 側濃度が増加すると出力が上昇する。しかし、PF 膜スタックの場合は、その凹凸構造から LS 側の電気抵抗はその濃度にあまり依存せず低い値を示すため、LS 側濃度が 1.0 mS/cm 以上の場合は OCV の減少の寄与が LS 側濃度の寄与よりも高くなり、出力がわずかに低下すると考えられる。この測定では 3.0 mS/cm の LS 側溶液の線速度において平膜は 0.78 [W/m<sup>2</sup>]を示し、PF 膜は 1.38 [W/m<sup>2</sup>]と、1.8 倍高い値を示した。また 1.0 mS/cm においても PF 膜の出力密度は 1.47 [W/m<sup>2</sup>]、平膜は 0.61 [W/m<sup>2</sup>]となり、PF 膜は平膜よりも 2.4 倍高い出力密度を示した。これは 3.4 の結果と同様に PF 膜スタックがスペーサー網を使用していないため、LS 側の流路抵抗の低減の寄与が大きく影響したと考えられる。これらの結果から下水処理水で想定される塩分濃度の範囲においても本研究で作製した PF 膜の優位性が確認された。



**Fig. 10** Relationship between maximum power density and conductivity at LS side in RED stacks using flat membranes and using PF membranes. HS, 50 mS/cm NaCl.

#### 4. まとめと今後の課題

本研究では RED スタックに使用されるイオン交換膜の膜表面の凹凸構造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、模擬下水処理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。上記のどの濃度条件においても平膜スタックと PF 膜スタックの開回路電圧はほぼ同じ値を示した。これは PF 膜に使用した平膜を用いて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を示している。模擬海水 (50 mS/cm NaCl)、模擬河川水 (0.3 mS/cm NaCl) を供給した場合の RED 発電試験において PF 膜の RED スタックの内部抵抗は平膜の 4 分の 1 以下の値となり、平膜より 300% 高い出力密度が得られた。また PF 膜を使用したスタックの圧力損失は平膜より 13% 低い値を示した。これは PF 膜の凹凸構造により、遮蔽物となるスペーサー網が不要になることで、LS 側流路の電気抵抗及び送液抵抗が低減されたためであると考えられる。この結果から PF 膜のスタック発電出力の向上、また送液エネルギーの低減に対する効果が実証された。

次に下水処理水相当の NaCl (0.3~3.0 mS/cm)、を使用した場合の PF 膜と平膜で構成されたスタックの発電評価を行った。その結果、PF 膜スタックでは 1.0 mS/cm の LS 側伝導度において 1.47 [W/m<sup>2</sup>]、平膜は 0.61 [W/m<sup>2</sup>]となり、PF 膜は平膜よりも 2.4 倍高い出力密度を示し、これより下水処理水相当の LS 側溶液を使用した場合においても PF 膜の優位性が実証された。

謝辞 本研究の結果はソルトサイエンス研究助成 (202418) で行われました。

#### 5. 文献

- Jomaa, S. & Besbes, S. Parametric analysis of reverse electro dialysis process for improved power generation: Influence of spacer thickness, feed solution flow rate, membrane, and concentration. *J. Water Process Eng.* **66**, 106024 (2024).
- Jia, Z., Wang, B., Song, S. & Fan, Y. Blue energy: Current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 91–100 (2014).

3. Sugimoto, Y., Ujike, R., Higa, M., Kakihana, Y. & Higa, M. Power Generation Performance of Reverse Electrodialysis (RED) Using Various Ion Exchange Membranes and Power Output Prediction for a Large RED Stack. *Membranes* **12**, 1141 (2022).
4. Wagholikar, V. V. *et al.* Modeling cell pair resistance and spacer shadow factors in electro-separation processes. *J. Membr. Sci.* **543**, 151–162 (2017).
5. Post, J. W. *et al.* Towards implementation of reverse electrodialysis for power generation from salinity gradients. *Desalination Water Treat.* **16**, 182–193 (2010).
6. Vermaas, D. A., Saakes, M. & Nijmeijer, K. Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **385–386**, 234–242 (2011).
7. Vermaas, D. A., Saakes, M. & Nijmeijer, K. Doubled Power Density from Salinity Gradients at Reduced Intermembrane Distance. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 7089–7095 (2011).
8. Burheim, O. S., Seland, F., Pharoah, J. G. & Kjelstrup, S. Improved electrode systems for reverse electro-dialysis and electro-dialysis. *Desalination* **285**, 147–152 (2012).
9. Scialdone, O., Guarisco, C., Grispo, S., Angelo, A. D. & Galia, A. Investigation of electrode material – Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part I: Iron redox couples. *J. Electroanal. Chem.* **681**, 66–75 (2012).
10. Micari, M. *et al.* Effect of different aqueous solutions of pure salts and salt mixtures in reverse electrodialysis systems for closed-loop applications. *J. Membr. Sci.* **551**, 315–325 (2018).
11. Long, R., Li, B., Liu, Z. & Liu, W. Performance analysis of reverse electrodialysis stacks: Channel geometry and flow rate optimization. *Energy* **158**, 427–436 (2018).
12. Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J. & Harmsen, G. J. Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization. *Chem. Eng. J.* **166**, 256–268 (2011).
13. Jia, Y. W., Chen, G. Q. & Kentish, S. E. Investigating the effect of temperature and concentration on the performance of reverse electrodialysis systems. *Desalination* **592**, 118184 (2024).
14. Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J. & Harmsen, G. J. Electrical Power from Sea and River Water by Reverse Electrodialysis: A First Step from the Laboratory to a Real Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 9207–9212 (2010).
15. Doubled Power Density from Salinity Gradients at Reduced Intermembrane Distance.
16. Jin, D., Cui, Y. & Jin, Y. Effect of spacer geometry on reverse electrodialysis stack performance. *Desalination* **602**, 118652 (2025).
17. Post, J. W. *et al.* Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **288**, 218–230 (2007).
18. Długołęcki, P., Dąbrowska, J., Nijmeijer, K. & Wessling, M. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **347**, 101–107 (2010).
19. Vermaas, D. A., Saakes, M. & Nijmeijer, K. Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **453**, 312–319 (2014).
20. Pawlowski, S. *et al.* Improved fluid mixing and power density in reverse electrodialysis stacks with chevron-profiled membranes. *J. Membr. Sci.* **531**, 111–121 (2017).
21. Choi, J., Kim, W.-S., Kim, H. K., Yang, S. & Jeong, N. J. Ultra-thin pore-filling membranes with mirror-image wave patterns for improved power density and reduced pressure drops in stacks of reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **620**, 118885 (2021).
22. Choi, J. *et al.* Fouling behavior of wavy-patterned pore-filling membranes in reverse electrodialysis under natural seawater and sewage effluents. *Npj Clean Water* **5**, 6 (2022).
23. Güler, E., Elizen, R., Saakes, M. & Nijmeijer, K. Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **458**, 136–148 (2014).
24. Gurreri, L. *et al.* CFD modelling of profiled-membrane channels for reverse electrodialysis. *Desalination Water Treat.* **55**, 3404–3423 (2015).
25. Tanaka, M., Sugimoto, Y. & Higa, M. Power Generation by Reverse Electrodialysis Stack Using Profiled Ion Exchange Membranes with Novel Concave-Convex Pattern.

# Development of Highly Efficient Salinity Gradient Energy Conversion System Using Novel Profiled Ion Exchange Membranes (III)

Mitsuru Higa<sup>1,2</sup>, Eiichi Toorisaka<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

There are few examples of using large RED stacks in research using profiled (PF) membranes, which have a concave-convex structure on the surface of ion exchange membranes. The linear PF membrane reported last year has a concave-convex structure maintained at the edges on both sides of the PF convexity, making it difficult to maintain the concave-convex structure in a large stack. Therefore, in this study, we developed a dotted PF membrane, which is different from the linear PF shape. It is predicted that the concave-convex structure of the dotted PF membrane will be maintained even if the membrane area is increased. In this study, we fabricated a PF membrane with this new concave-convex structure and constructed a cell so that the convex shapes of this PF membrane face each other in the low salt concentration side (LS) flow path, which has a largest resistance in the cell component. We evaluated the power generation characteristics of the RED in stacks using this PF membrane and flat membrane, and compared their performance.

The power generation characteristics were evaluated by supplying model seawater, model river water, and model sewage treated water made with NaCl solution to a RED stack composed of flat membranes and PF membranes. An electronic load device was connected to the electrodes of the RED stack, and the current and voltage were measured by changing the load resistance, and the power generation characteristics of the PF membrane stack and the flat membrane stack were compared from the obtained results.

The open circuit voltages of the two membrane stacks were almost the same under all of the above concentration conditions. This indicates that forming the concave-convex structure of the PF membrane using a flat membrane does not affect the selective permeability of the membrane. In the RED power generation test when model seawater (50 mS/cm NaCl) and model river water (0.3 mS/cm NaCl) were supplied, the internal resistance of the PF membrane stack was less than one-quarter of that of the flat membrane, and the power density was 300% higher than that of the flat membrane. In addition, the pressure drop of the stack using the PF membrane was 13% lower than that of the flat membrane. This will be due to the concave-convex structure of the PF membrane eliminates the need for a spacer net, thereby reducing the electrical resistance and solution feed resistance of the LS side flow path. These results demonstrated the effectiveness of the PF membrane in improving the stack power generation output and reducing the solution feed energy. Next, we evaluated the power generation of a stack consisting of the PF membranes and the flat membranes when using NaCl (0.3 to 3.0 mS/cm), which is equivalent to sewage treated water. As a result, the PF membrane stack had a power density of 1.47 [W/m<sup>2</sup>] at the LS side conductivity of 1.0 mS/cm, while the flat membrane had a power density of 0.61 [W/m<sup>2</sup>]. The PF membrane showed a power density 2.4 times higher than that of the flat membrane, demonstrating the superiority of the PF membrane even when the LS side solution was equivalent to sewage treated water.