

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(Ⅱ)

比嘉 充^{1,2}, 通阪 栄一^{1,2}, 垣花 百合子^{1,2}, 比嘉 南斗^{1,2}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科, ² 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を用いた逆電気透析(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に, 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FKS-50, 平膜AEMとしてFAS-50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5対, 膜間距離200[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(HS)と低濃度溶液(LS)には, 模擬海水(50[mS/cm] NaCl溶液)及び濃縮海水相当(95.5[mS/cm] 1 M NaCl溶液), 高濃度塩水相当(185.5[mS/cm] 3 M NaCl溶液)と模擬河川水(0.3[mS/cm] NaCl溶液)を使用して測定した電流-電圧(I - V)曲線より, 開回路電圧(V_{OC}), スタック内部抵抗(R_{INT}), 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。

模擬海水, 模擬河川水を供給した場合におけるPF膜の R_{INT} は平膜の69%の値となり, 平膜より44%高い PD_{gross} が得られた。これはPF膜の凹凸構造により, スペーサー網が不要になることで, LS側流路の電気抵抗が低減されたためであると考えられる。次に濃縮海水, 高濃度塩水をHSとして使用した場合では, HS濃度が増加してもPF膜及び平膜を用いたスタックは両方共に V_{OC} はほぼ同じ値を示したが R_{INT} が減少し, PD_{gross} は増加した。そして3種のHSにおいてPF膜の方が平膜よりも約4割高い PD_{gross} を示した。模擬海水に対して, 6倍塩濃度が高い高濃度塩水で平膜とPF膜は共に約2倍高い PD_{gross} を示し, また平膜はPF膜よりも40%高い PD_{gross} を得たことから, 高濃度塩水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。

1. 研究目的

資源に乏しい我が国は, エネルギーの供給のうち, 石油や石炭, 天然ガスなどを化石燃料が8割を占めており, そのほとんどを海外に頼っている。現在使用されている太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーは温室効果ガスの削減や国産エネルギーの供給率の向上から必要性が高まっている。一方, 風力発電や太陽光発電で

は設備利用率15~20%とかなり低く, また100万kWの出力を得るためには太陽光発電が50km²以上, 風力発電は200km²以上の設置面積が必要との試算¹⁾が報告されていることから, これらの再生可能エネルギーは低設備利用率や高設置面積が問題点となっている。

これらの短所を補う新しい再生可能エネルギー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、1954 年に Pattle が提唱した²⁾。例えば海水 1 [m³]と河川水 1 [m³]を混合した際に発生するエネルギーは、約 1.39 [MJ]と試算されている³⁾。さらに海水は豊富にあるため、地球上の利用可能な淡水の量を基に計算すると、世界は理論上 2.4 [TW]の SGE を発生できるポテンシャルを有しており^{3,4)}、これは 2011 年における世界電力需要量である 2.3 [TW]を優に超える数値である⁴⁾。

SGE をエネルギー源とした発電方法は、濃度差発電と呼ばれており、濃度差発電の利点として、

- ①エネルギー源が海水と河川水のため、低環境負荷である
- ②小設置面積である
- ③天候や時間に左右されにくいいため高稼働率である

などが挙げられる。例えば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%>)であり、小設置面積(太陽光の約 1/50, 風力発電の約 1/200)である。

これらの利点から濃度差発電は、上述した既存の再生可能エネルギーの運転環境に対する問題点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。

分離膜を利用した濃度差発電には、逆電気透析 (Reverse Electrodialysis: RED)と浸透圧発電 (Pressure-retarded osmosis: PRO)の 2 つがある⁵⁻⁷⁾。

RED では、Fig. 1 に示すように海水流路 (HS チャネル)、陽イオン交換膜 (CEM)、淡水流路 (LS チャネル)、陰イオン交換膜 (AEM) を 1 対の単位セルとして 2 つの電極間に複数対の単位セルを配置する構造を有する。このスタックに HS と LS を供給することで SGE からイオン交換膜によりイオン流を生み出し、これを電極により電力に変換する。このように RED では数[m]の水位差で 2 つの塩水をスタックに供給するだけで発電するため高圧配管を必要とせず、より単純なシステムで発電が行えることが特長である。

一方で PRO は水分子を選択的に透過する半透膜を使用し、HS と LS の浸透圧差から得られる圧力と水流束により発電機に直結したタービンを回転させることで電力を得る。PRO の発電出力は塩分濃度の約 2 乗に比例す

るため、濃縮海水など塩分濃度の高い塩水において高い発電出力を得ることが期待できる。

この PRO は SGE を膜モジュールで流体力学的エネルギーに変換し、水車を用いて運動エネルギーに変え、最後に発電機により電気エネルギーに変える多段変換システムであるのに対して、RED はイオン交換膜と電極により SGE を直接電力に変換することから、変換ロスが少ないという利点がある。これらのことから濃縮海水レベルの高塩濃度溶液を HS に使用する場合は PRO が、また比較的低塩濃度の海水を HS として利用した濃度差発電では RED 発電の優位性が高いと報告されている⁸⁾。そこで、ここでは RED 発電に焦点を絞って研究を行った結果を報告する。

RED 発電の実用化には高効率に SGE を電力エネルギーに変換するスタックが必要となる。RED 発電出力は (i) 起電力 (開回路電圧) と (ii) スタックの内部抵抗の値に大きく依存する。起電力を高めるためには高輸率 (高対イオン選択透過性) と低水透過性のイオン交換膜、及びスタック内の濃度比を高く維持する運転方法が求められる。

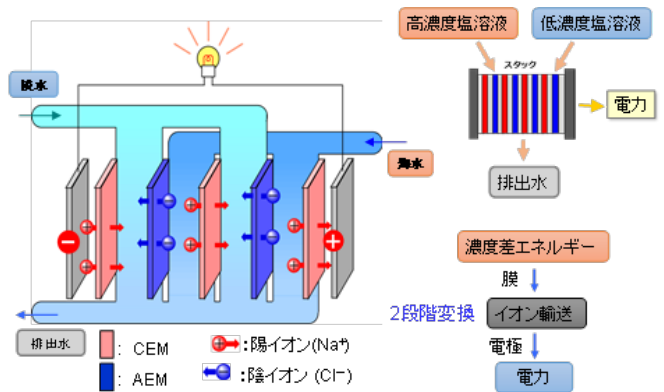


Fig. 1 Structure of a RED stack and principle of SGE conversion using RED stack

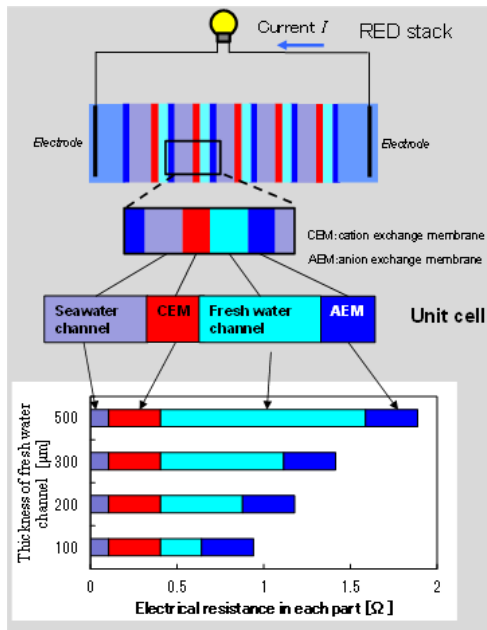


Fig. 2 Relationship between electrical resistance in each part of a unit cell and thickness of fresh water channel

RED スタックは **Fig. 2** に示すように、2つの電極間に複数対の単位セルを配置する構造を有する。(ii)のスタック低減する方法の1つは低膜抵抗の陰イオン交換膜(AEM)と陽イオン交換膜(CEM)を使用することである。これに加えてREDスタック内において最も塩分濃度が低い淡水側流路の抵抗が一番大きくなる。そのため流路(チャンネル)の厚みを低減させることで単位セルの抵抗を低減することによりRED発電の出力が向上する。しかし実際に使用する海水や河川水または下水処理水中には無機粒子(泥)や、有機物などの汚染物質を多く含んでいるため、チャンネル幅を狭くすると初期の発電出力は大きい、汚染物質によりチャンネルが閉塞されて出力が低下するとの報告がある⁹⁾。またチャンネル幅を狭くするとHSとLSをスタックに供給するときの圧力損失が大きくなり、ポンプエネルギーが増加するため、発生出力からポンプエネルギーを差し引いた正味出力の低下の原因となる。そのため高出力と出力安定性を併せ持つチャンネル幅とチャンネル構造の検討がRED発電の出力向上に対して重要となる。一般的なEDやREDの単位セルは**Fig. 3(a)**に示すように平膜状CEMと平膜状AEMの間にHS流路とLS流路が存在する単位セルで構成されている。**Fig. 3(a)**及び**Fig. 4(a)**に示すように、このCEMとAEMの間には膜間距離を一定に保つためにスペーサー網が存在する。このスペーサー網

はポリエチレンなどの非イオン伝導性材料であるため、CEMやAEMのイオン透過性の障害(遮蔽効果)となり流路の電気抵抗が高くなる、また流路に溶液が流れる場合の圧力損失も高くなる。さらにこの網が疎水性であるため、供給溶液に存在する汚染物質による流路の耐汚染性が低くなる。

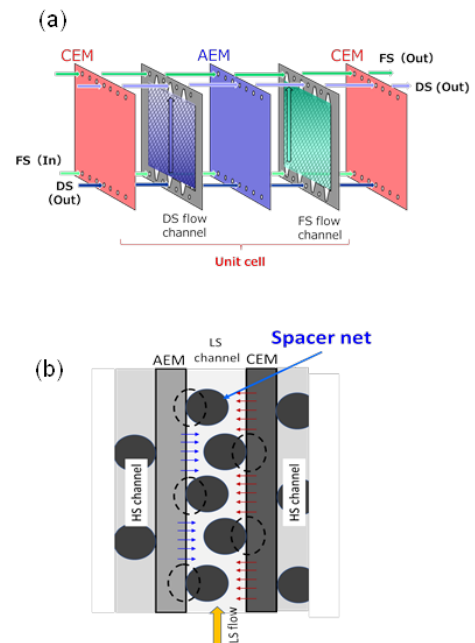


Fig. 3 (a) schematic diagram of a unit cell consisting of CEM, AEM and high- and low-concentration flow channels; (b) the structure of LS flow channel between CEM and AEM. The spacer net keeps the intermembrane distance a constant.

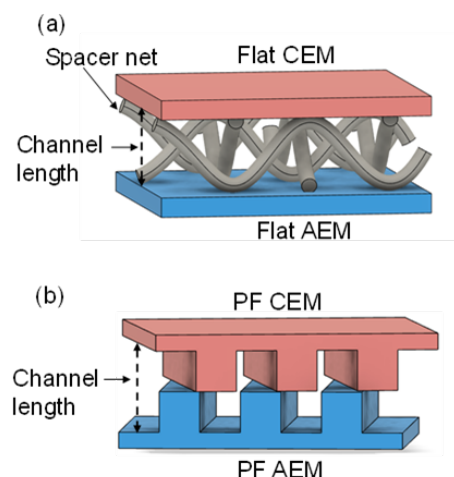


Fig. 4 (a) schematic diagram of a half cell consisting of CEM, AEM and high- and low-concentration flow channels; (b) the structure of LS flow channel between CEM and AEM. The spacer net keeps the intermembrane distance a constant

これらの問題を解決するために、**Fig. 4(b)**に示すようにイオン交換膜自体に凹凸構造を形成することで、膜間距離を一定に保つプロファイル(PF)膜が開発されている⁹⁾。このPF構造によりスペーサー網が無くても膜間距離を一定に保つことが可能となり流路の電気抵抗が低減する。また膜の表面積が大きくなることで膜抵抗も低減する。

従来報告されたPF膜は**Fig. 3(b)**に示すように粉末状イオン交換樹脂とバインダー樹脂で構成された不均質膜をホットプレスで成型することで凸構造を形成している⁹⁾。このようなPF膜は凸部に支持体が存在しないため、この部分の機械的強度が低くなる。また凸部が平坦であるため凸部と他のイオン交換膜との凸部の間が面接触となり、この部分はイオンが流れないため有効膜面積が小さくなる。また平膜上に凸部を形成するため平均膜厚が平膜よりも厚くなり、高膜抵抗となる。さらに凸部の根元に汚れ成分が付着しやすいなどの問題点があった。そこで我々は、LS側のスペーサー網を使用せず、膜自体の構造により流路を確保し、かつ膜表面積の増大による低膜抵抗というPF膜の特長を生かしながら、従来のPF膜が有する問題点を解決した**Fig. 5**に示す新規PF膜を開発した¹⁰⁻¹²⁾。

このPF膜は平膜状のIEMを使用して傾斜した構造を有する凸部を形成することで凸部においても支持体が存在するため高い機械的強度を有する。また膜厚は均一で平膜とほぼ同じであるため、PF構造形成による膜抵抗の増加はない。さらに凸部において溶液がスムーズに流れるため汚れ成分の付着が少ないなど、従来PF膜が有する問題点を解決した構造となっている。これらの構造的な特徴により、従来研究されてきた平膜に凸構造を形成したPF膜と比較してPF膜の間の塩溶液の流れ、及び膜を介した流路の間のイオン輸送を改善し、REDスタックの内部抵抗のさらなる削減、すなわち高出力化が期待される。この新規凹凸構造のPF膜を作製し、抵抗の大きなLS流路で凸形状が向かい合うようにセルを構築し、このPF膜セルを用いたスタック及び、平膜を用いたスタックにおけるREDの発電特性を評価し、この両者間の性能の比較を行った。

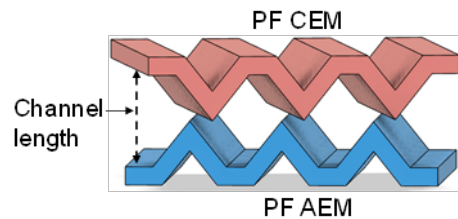


Fig. 5 Schematic diagram of a half cell consisting of novel profiled CEM and AEM.

1 対の CEMとAEMで構成される単位セル

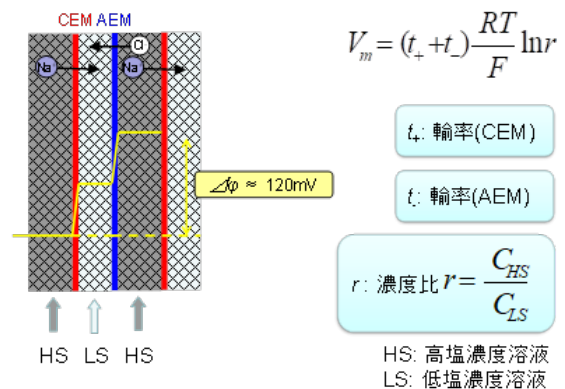


Fig. 6 Unit cell of RED system and generate voltage at the cell

2. 研究方法

2.1 理論

REDにおいて起電力を発生する原理を**Fig. 6**に示す。REDスタックの流路に濃度差の異なるHSとLSを流すと単位セル内に、その濃度差に応じて電位 V_m が発生する。

$$V_m = (t_+ + t_-) \frac{RT}{F} \ln r \quad (1)$$

ここで t_+ と t_- はCEMとAEMの輸率で膜のイオン選択性を表し、 R 、 T 、 F は気体定数、絶対温度、Faraday定数である。また r はスタックに供給するHSとLSの塩濃度比である。例えばCEMとAEMの両側に10倍の濃度差を有するHSとLSを流すと、それぞれ約60[mV]、-60[mV]の電位が生じる。そのため1対で約0.12[V]の起電力が得られ、例えば3000対を有するRED発電では約340[V]となる。

2つの電極間にこのセルを N 対配置した RED スタックの内部抵抗 R_{int} は

$$R_{int} = R_{el} + N(R_{CEM} + R_{LS} + R_{AEM} + R_{HS}) \quad (2)$$

となる。ここで R_{el} , R_{CEM} , R_{LS} , R_{AEM} , R_{HS} はそれぞれ電極, CEM, LS 流路, AEM 及び HS 流路の抵抗である。この RED スタックに負荷抵抗 R_{LD} を接続した場合のシステムの等価回路と、電圧(電力)–電流曲線を Fig. 7 に示す。ここで R_{LD} の値が無大のとき回路に流れる電流 I_{mes} はゼロであり、システムは最大の電圧(開回路電圧) V_{OC} を生じる。 R_{LD} の値の減少と共に、回路に流れる電流は増加し、その時スタックから得られる電圧 V_{mes} はスタックの内部抵抗 R_{int} による電圧降下により低下するため次式で表される。

$$V_{mes} = V_{OC} - R_{int} I_{mes} \quad (3)$$

このシステムの電力 W_{RED} は電圧×電流となるため次式となる。

$$W_{RED} = V_{mes} I_{mes} = (V_{OC} - R_{int} I_{mes}) I_{mes} \quad (4)$$

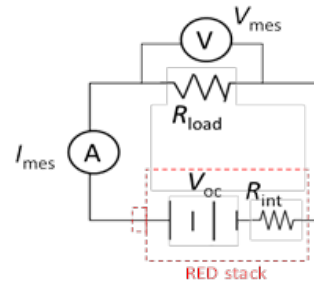
この式は I_{mes} の 2 次方程式であるので、これよりこのシステムは $R_{int} = R_{LD}$ のとき最大値 W_{max}^{RED} は

$$W_{max}^{RED} = \frac{V_{OC}^2}{4R_{int}} \quad (5)$$

を示す。この式の V_{OC} に(1)式の V_m を N 対倍した値を代入して次式が得られる。

$$W_{max}^{RED} = \frac{N \left((t_+ + t_-) \frac{RT}{F} \ln r \right)^2}{4R_{int}} \quad (6)$$

■ REDシステムの等価回路



■ REDシステムの電圧(電力)–電流曲線

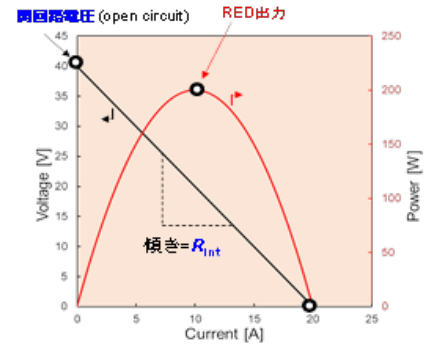


Fig. 7 Equivalent circuit and voltage (power) -current curve of a RED system.

2. 2 PF 膜の作製

本研究では PF 膜作製に、高周波融着装置を使用し、使用する IEM によって設定条件を変えることで PF 膜を作製した。PF 加工を行った FAS-50 と FKS-50 の表面写真を Fig. 8, Fig. 9 にそれぞれ示す。より凹凸構造がわかるように拡大した写真とレーザー顕微鏡で測定した像を Fig. 10(a)と Fig.(10b)に示す。Fig.10(a)に示すように膜の裏側に気泡があることから、裏側は凹構造を有していることがわかる。

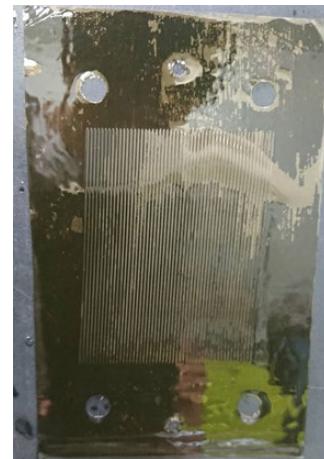


Fig. 8 Photograph of profiled FAS-50.



Fig. 9 Photograph of profiled FKS-50.

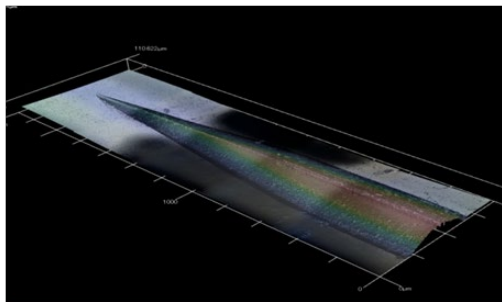
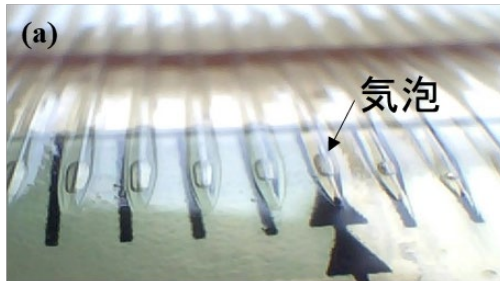


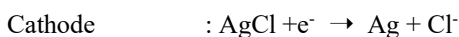
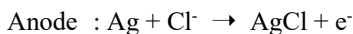
Fig. 10 Photograph of profiled FKS-50: (a) surface image by optical microscope, (b) three-dimensional (3D) image by laser scanning microscope.

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における有効膜面積は 30 [cm²] (5 [cm] × 6 [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 200 [μm]）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. 11 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に生じる歪みを防ぎ、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. 11(a), 11(b) はそれぞれ平膜用の HS 流路、LS 流路のスペーサーであり、Fig. 11(c) は PF 膜用の LS 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 LS 流路はスペーサー網が不要となるため、有効膜面積内にはスペーサー網が存在しない。また PF 用 HS 流路スペーサーは平膜用と同じものを使用した。

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. 12 に示す。Fig. 12(a) は平膜用スタック、Fig. 12(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、4 対のスタックを積層し、電極側の端膜に Neosepta® CMX と AMX（アストム(株)）を使用した。また膜の有効面積は 5 [cm] × 6 [cm] である。そしてその両側に電極部を設置した。ここで PF 膜は LS 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 LS 流路部のスペーサー網が不要となる。

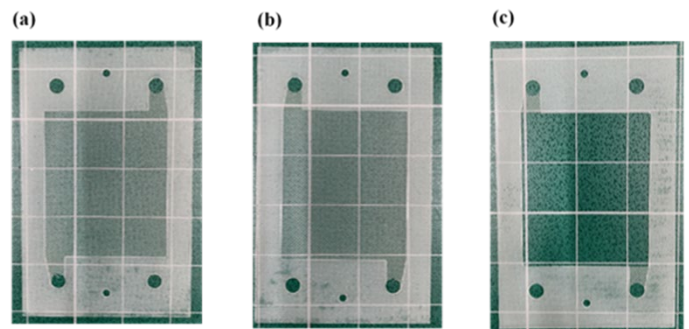


Fig. 11 200 [mm] spacers: (a) HS channel, (b) LS channel for flat sheet IEMs, (c) LS channel for profiled IEMs.

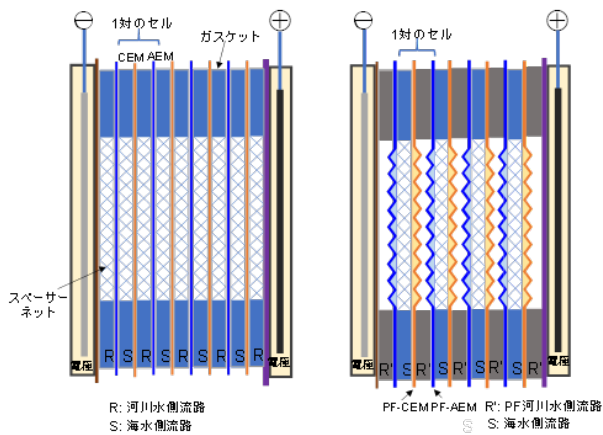


Fig. 12 RED stacks of RED performance test: (a) for flat sheet IEMs, (b) for profiled IEMs.

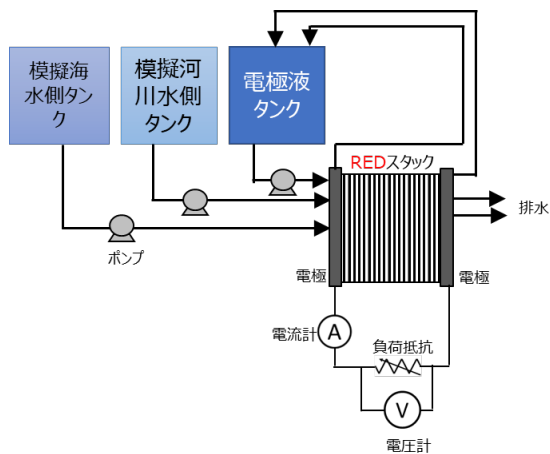


Fig. 13 RED stacks of RED performance test: (a) for flat sheet IEMs, (b) for profiled IEMs.

2. 4 平膜とPF膜を使用したREDスタックの発電特性評価

本研究におけるRED発電特性評価はFig.13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HSとして模擬海水(50[mS/cm] NaCl)を、またLSとして模擬河川水(0.3[mS/cm] NaCl)、電極溶液(3.0[mol/dm³] NaCl)を用いた。電極には銀、塩化銀を使用した。また、これらの溶液は送液ポンプによって送液した。REDスタックは50[mS/cm] NaCl溶液に24時間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。

Table 1 Membrane thickness (d), membrane water content (W), membrane resistance (R_m), transport number (t) and ion-exchange capacity (IEC) of the used IEMs.

Sample	d [μm]	W [%]	R_m [Ωcm^2]	t [-]	IEC [meq/g]
FAS-50	37	28.8	1.16	0.99	2.04
FKS-50	74	17.3	3.28	0.99	1.28
AMX	140	0.24	2.40	0.98	1.40
CMX	170	0.27	2.70	0.98	1.50

3. 研究結果

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 NaClを使用した場合の膜の輸率は膜間距離とFKS-50がそれぞれ0.99と0.99であり、膜抵抗はFAS-50とFKS-50がそれぞれ1.16, 3.28 [Ωcm^2]。また端膜として使用したAMXとCMXの輸率はそれぞれ0.98と0.98であり、膜抵抗は2.40, 2.70 [Ωcm^2]である。

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, スタック内部抵抗と最大出力

2.3.3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HS, LSは両溶液共にスタックの下側から供給した。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HS流路とLS流路の入口圧力の値と定義している。

Fig.14に平膜を使用したREDスタックにHSとして50[mS/cm] NaCl溶液と、LSとして0.25[mS/cm] NaCl溶液を供給したときの I - V 曲線を示す。ここでHSとLSの供給速度はそれぞれ0.020, 0.027[L/min]である。この時の圧力損失はHS側とLS側でそれぞれ7.1, 7.5[kPa]であった。この I - V 曲線において、電流 $I=0$ [A]のときに開回路電圧 V_{oc} が得られる。また、 I - V 曲線の傾きからはスタック内部抵抗 R_{int} が得られる。この条件において V_{oc} は1.2[V]であり、また R_{int} は11.3[Ω]であった。また最大出力密度は1.00[W/m²]を示した。

Fig.15にFig.14と同様の条件でPF膜を使用した場合の I - V 曲線を示す。この時の圧力損失はHS側とLS側でそれぞれ6.1, 5.9[kPa]であった。この条件において V_{oc} は1.2[V]であり、 R_{int} は7.85[Ω]であった。また最大出力密度は1.44[W/m²]を示した。

Table 2に平膜とPF膜を使用した場合の開回路電圧、最大出力密度、内部抵抗と圧力損失を示す。PF膜は平

膜と同じ開回路電圧 1.2 [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 膜の内部抵抗は平膜の約 69%であった。これは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} も低減したと考えられる。この低い内部抵抗により PF 膜は平膜よりも 44%高い出力密度が得られた。また PF 膜を使用したスタックは平膜よりも 17%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、LS 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。

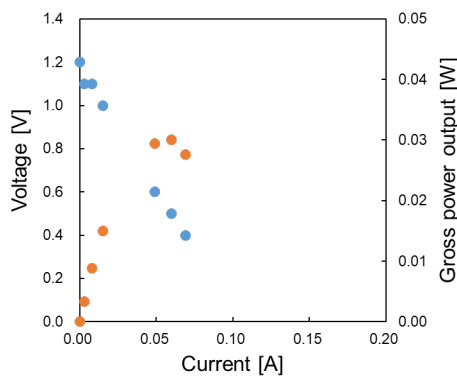


Fig. 14 Voltage-current and power output-current curves of RED stack using flat sheet IEMs. 50 mS/cm model seawater and 0.25 mS/cm model river water were fed to the stack. The feed flow of the HS and LS sides were 0.020 and 0.027 L/min, respectively.

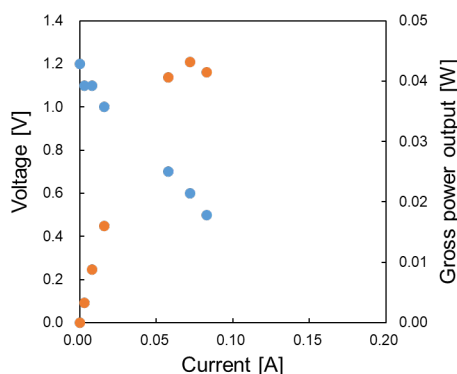


Fig. 15 Voltage-current and power output-current curves of RED stack using profiled IEM. 50 mS/cm model seawater and 0.25 mS/cm model river water were supplied. The feed flow of the HS and LS sides were 0.020 and 0.027 L/min, respectively.

Table 2 Open circuit voltage, internal resistance, power density and pressure drop of RED stacks using flat sheet IEMs and PF IEMs.

IEMs	Open circuit voltage [V]	Internal resistance [Ω]	Power density [W/m^2]	Pressure drop [kPa]
Flat sheet IEM	1.2	11.3	1.00	7.1
PF IEM	1.2	7.85	1.44	5.9

3. 2. 2 高濃度塩水における平膜とPF膜を用いたスタックの発電特性評価

次に HS に海水よりも高濃度の塩水を使用した場合の PF 膜の性能を評価するために HS として 1 M NaCl (伝導度 95.5 [mS/cm]) と 3 M NaCl (伝導度 185.5 [mS/cm]) を使用した場合における $I-V$ 曲線を測定した。使用したスタックの総有効膜面積は 0.030 [m^2] であり、膜間距離は 200 [mm]、電極溶液には 3 M NaCl を、また電極は銀、塩化銀を使用した。また HS と LS の線速度は共に 1.5 [cm/s] であった。

Fig.16 に比較のために平膜を使用したスタックに 95.5 [mS/cm] NaCl を HS として、0.3 [mS/cm] NaCl を LS として用いた場合の $I-V$ 曲線を示す。この場合の開回路電圧は 1.28 [V]、内部抵抗は 7.1 [Ω]、そして最大出力が 0.043 [W] であり、最大出力密度は 1.44 [W/m^2] を示した。

Fig.17 に PF 膜を使用したスタックにおいて平膜の場合と同じ条件で HS と LS を供給した場合の $I-V$ 曲線を示す。この場合の開回路電圧は 1.25 [V]、内部抵抗は 4.0 [Ω]、そして最大出力が 0.061 [W] であり、最大出力密度は 2.03 [W/m^2] を示した。平膜と PF 膜を使用した RED スタックの結果を比較すると、両者の開回路電圧はほぼ同じ値を示したが、PF 膜は平膜の 56%の内部抵抗を示したため、PF 膜の出力密度は平膜より 41%高い値を示した。これは PF 膜の凹凸構造による膜抵抗が低減したこと、スペーサー網がないために LS 側の流路抵抗が低くなったことに起因すると考えられる。また PF 膜は HS に 50 [mS/cm] NaCl を使用したときより 41%高い出力密度を示した。

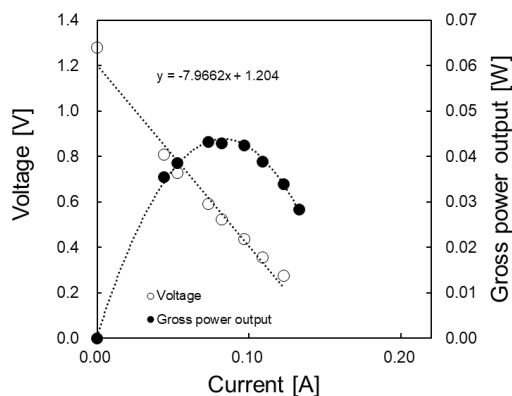


Fig. 16 Voltage-current and power output-current curves of RED stack using flat sheet IEMs. 95 mS/cm model seawater and 0.3 mS/cm model river water were fed to the stack. The linear velocity of both the HS and LS sides were 1.5 cm/s.

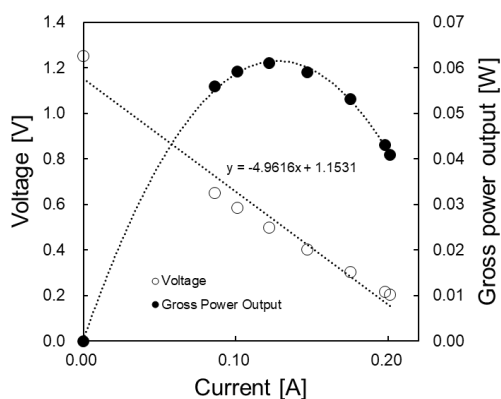


Fig. 17 Voltage-current and power output-current curves of RED stack using PF IEMs. 95 mS/cm model seawater and 0.3 mS/cm model river water were fed to the stack. The linear velocity of both the HS and LS sides were 1.5 cm/s.

Fig.18 に平膜を使用したスタックに 185.5 [mS/cm] (3.0 M) NaCl を HS として、0.3 [mS/cm] NaCl を LS として用いた場合の I - V 曲線を示す。この場合の開回路電圧は 1.31 [V]、内部抵抗は 5.5 [Ω]、そして最大出力が 0.059 [W]であり、最大出力密度は 1.95 [W/m²]を示した。

Fig.19 に PF 膜を使用したスタックにおいて平膜の場合と同じ条件で HS と LS を供給した場合の I - V 曲線を示す。この場合の開回路電圧は 1.20 [V]、内部抵抗は 3.5 [Ω]、そして最大出力が 0.082 [W]であり、最大出力密度は 2.74 [W/m²]を示した。この結果より、185.5 [mS/cm] (3 M) NaCl を HS に使用した場合では、PF 膜は平膜の 41%高い出力密度を示した。これは PF 膜の内部抵抗が平膜の 64%であることが原因である。

これらの結果をまとめると平膜の場合、HS の伝導度が 50 [mS/cm]、95.5 [mS/cm]、185.5 [mS/cm]と増加するに従い、その出力密度は 1.00 [W/m²]、1.44 [W/m²]、1.95 [W/m²]と増加した。また PF 膜を使用した場合は、その出力密度は 1.44 [W/m²]、2.03 [W/m²]、2.74 [W/m²]と増加した。また平膜と PF 膜を比較するとこの 3 種類の塩濃度の HS を使用した場合でも、PF 膜が平膜よりも約 40%高い出力密度を示した。

HS の塩濃度を 50 [mS/cm]、95.5 [mS/cm]、185.5 [mS/cm]と増加させた場合において、各スタックでの開回路電圧がほぼ等しい値を示した。その原因として HS が高濃度になるほど HS から LS への塩の漏れ量が大きくなったことが原因と考えられ、HS が 50 [mS/cm]の場合、LS の伝導度が 0.23 [mS/cm]であるが、出口の伝導度は 0.40 [mS/cm]となり、1.74 倍高い値になった。また HS が 95.5 [mS/cm]の場合、LS の伝導度が 0.29 [mS/cm]であるが、出口の伝導度は 0.77 [mS/cm]となり、2.66 倍高い値を示した。HS が 185.5 [mS/cm]の場合、LS の伝導度が 0.30 [mS/cm]であるが、出口の伝導度は 1.56 [mS/cm]となり、5.20 倍高い値を示した。これより HS が高濃度になるほど HS 側から LS 側への塩の漏れ量が大きくなることが判明した。これはイオン交換膜の輸率(イオン選択性)が、高塩濃度になるほど低下することが原因の 1 つであると考えられる。

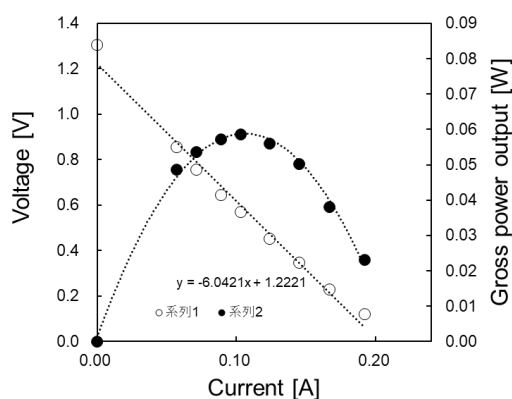


Fig. 18 Voltage-current and power output-current curves of RED stack using flat sheet IEMs. 185 mS/cm model seawater and 0.3 mS/cm model river water were fed to the stack. The linear velocity of both the HS and LS sides were 1.5 cm/s

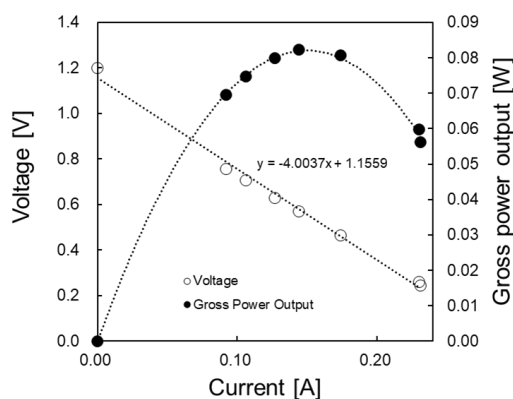


Fig. 19 Voltage-current and power output-current curves of RED stack using PF IEMs. 185 mS/cm model seawater and 0.3 S/cm model river water were fed to the stack. The linear velocity of both the HS and LS sides were 1.5 cm/s.

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 スタックに高濃度塩水、濃縮海水、海水、河川水に相当する模擬塩水 (NaCl 溶液) を供給して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 加工を行う平膜に凹凸構造を形成しても、膜の選択透過性には影響がないことを示している。

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 69% の値となり、平膜より 44% 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 17% 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。

次に濃縮海水相当の 1.0 M NaCl (95.5 [mS/cm])、また塩湖などの高濃度塩水相当の 3.0 M NaCl (185.5 [mS/cm]) を HS として使用した場合の 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、HS 濃度が増加しても PF 膜及び平膜を用いたスタックは両方共に開回路電圧はほぼ同じ値を示したが、スタックの内部抵抗が減少し、出力密度は増加した。そして 3 種の HS に

おいて PF 膜の方が平膜よりも約 4 割高い出力密度を示した。HS 濃度の増加に伴い開回路電圧が増加しなかった原因として、HS 濃度が高くなるほど LS 側への塩の漏れが多くなり、HS 側と LS 側濃度の濃度比の増加量が少なかったためであると考えられ、海水濃度よりも高濃度の塩水を HS として使用する場合には、より高い出力のためには高濃度塩水においても対イオン選択性の低下が少ないイオン交換膜が求められる。HS 濃度の増加に伴う開回路電圧の増加は得られなかったが、海水相当の HS (0.5 M NaCl) に対して、6 倍塩濃度が高い 3.0 M NaCl で平膜と PF 膜は共に約 2 倍高い出力密度を示し、また平膜は PF 膜よりも 40% 高い出力密度を得たことから、高濃度塩水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。

今後の課題として、大面積の PF 膜を作製する方法の検討と、また実海水や実下水処理水、実河川水などの実液における膜汚染性などを含めた PF 膜を使用した RED 発電システムの長期安定運転性の検討が必要となる。

5. 文献

1. 経済産業省 資源エネルギー庁
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/nuclear/nuclearcost.html>
2. R. E. Pattle, Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile, *Nature* 174 (1954) 660.
3. 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.
4. D. A. Vermaas et al., Fouling in reverse electro dialysis under natural conditions, *Water Research* 47 (2013) 1289-1298.
5. JW. Post et al., Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, 288 (2007) 218-230.
6. BE. Logan et al., Membrane-based processes for sustainable power generation using water, *Nature*, 488 (2012) 313-319.
7. L Mendoza-Zapata et al., Unlocking synergies between seawater desalination and saline gradient energy:

- Assessing the environmental and economic benefits for dual water and energy production, *Applied Energy*, 351 (2023) 121876.
8. S. Mehdizadeh et al., Evaluation of energy harvesting from discharged solutions in a salt production plant by reverse electrodialysis (RED), *Desalination*, 467 (2019) 95-102.
 9. D. A. Vermaas et al., Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 385-386 (2011) 234-242.
 10. R. Ujike et al., Evaluation of power generation performance in a small stack using various ion exchange membranes in reverse electrodialysis (RED), *Salt and Seawater Science & Technology*, 2 (2022) 48-49.
 11. 特願 2019-201239, 比嘉 充, イオン交換膜, イオン交換膜の製造方法及びイオン交換膜セル
 12. 特願 2019-201241, 比嘉 充, イオン交換膜, イオン交換膜の製造方法及びイオン交換膜セル

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

Mitsuru Higa^{1,2}, Eiichi Toorisaka^{1,2}, Yuriko Kakihana^{1,2}, Minato Higa^{1,2}

¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

² Blue Energy center for SGE Technology (BEST), Yamaguchi University

Summary

Reverse electrodialysis (RED) converts salinity gradient energy (SGE) between salt waters with different salinity concentrations into electricity. RED has a structure in which multiple pairs of unit cells are arranged between two electrodes, each of which is composed of a cation exchange membrane (CEM), a high concentration solution (HS) flow path, an anion exchange membrane (AEM), and a low concentration solution (LS) flow path. In order to perform the SGE conversion process of RED efficiently, in this study, we fabricate a profiled (PF) membrane with a concave-convex structure. This concave-convex structure increases the surface area of the PF membrane, and the membrane distance can be maintained without a spacer network, which has the advantage of reducing the electrical resistance of the membrane and the flow path.

FKS-50 and FAS-50 were used as the base flat membranes for PF membranes, respectively. The PF membranes were fabricated by forming a concave-convex structure on the surface of the flat membranes by a heat press method. Stacks with 5 pairs were fabricated using flat membranes (Flat stack) or PF membranes (PF stack) were fabricated. In the power generation test, 50 mS/cm NaCl solution (HS-A), 95.5 mS/cm NaCl solution (HS-B), and 185.5 mS/cm NaCl solution (HS-C) were fed to the stack as HS, and 0.3 mS/cm NaCl solution as LS to measure voltage-current curves. The open circuit voltage (V_{OC}), stack internal resistance (R_{INT}), and maximum power density (PD_{gross}) were calculated from the voltage-current curves.

When HS-A was supplied, R_{INT} of the PF stack was 31% lower, and PD_{gross} was 44% higher than those of the flat stack. When HS-B and HS-C were used as the HS, the PF and flat stacks showed almost the same V_{OC} values even when the HS concentration increased while PD_{gross} increased due to the decrease in R_{INT} . In all the types of HS, the PF stack showed about 40% higher PD_{gross} than the flat stack. In HS-C, which was six times higher salinity than HS-A, both the flat and PF stacks showed about two times higher PD_{gross} than that in HS-A, and the PF stack indicated 40% higher PD_{gross} than the flat stack, confirming the superiority of the PF membranes prepared in this study even in highly concentrated salt water.