

# 温度差に基づくイオン流体の選択膜透過による電位差の発生機構

## Potential difference derived from the separation of solute ions by thermal gradient

小出 輝明<sup>1)</sup>, 井上 徹<sup>2)</sup>

Teruaki KOIDE<sup>1)</sup>, Toru INOUE<sup>2)</sup>

Keywords: selective ion permeation, heat diffusion, energy conversion

### 1. 基礎理論

熱エネルギーを仕事に変えるには, 大きな損失を伴うことが多い. 熱を電気エネルギーや機械エネルギーに変化させるプロセスがより簡便に且つ効率よく行うことができれば, エネルギー供給源としての熱の利用が一層進むことが期待される.

流体を利用した熱-電気エネルギーの変換方法の一つであるMHD (Magneto-Hydro-Dynamics, 電磁流体力学)発電では, ファラディの電磁誘導の法則に基づいたプラズマや液体金属のような導電性流体が磁界を横切るときに誘導される起電力とそれによって流れる電流とによって, 流体エネルギーを電力に変換するものである. MHD 発電は高温の流体を利用するので, 従来の火力発電と組み合わせて利用することで, 高効率発電が可能であり, 大容量発電に向いている. 一方, 流体を用いた小型の熱発電方法はまだ実用化されていない. そこで, 小型の工学装置として各種の産業機械に組み込むことが可能で, さらにあまり高温でなくとも作動する発電方法を検討した.

本研究においては, 電解液に温度差を与え高温部のイオンのブラウン運動を活性化させ, イオン選択透過膜を利用してアニオン(陰イオン)とカチオン(陽イオン)を分離することにより電位差を発生させることを試みた. この電解液の熱拡散運動から電位差を得る発電方法は, 著者らが調査を行った限りでは従来行われていない. よって, 熱-電気エネルギー変換法の一つの方法として,

この基礎理論を検証する基本的な実験を行ったので報告する. まず本研究のエネルギー変換機構に重要な役割を持っているイオン選択透過膜について説明する. 図1.1のように, イオン選択透過膜はカチオン透過膜とアニオン透過膜の二種類が実用化されている. 図(a)1.1のように, カチオン( $\text{Na}^+$ )は透過するがアニオン( $\text{Cl}^-$ )は透過しない性質を持ったカチオン透過膜と, その逆に(b)のようにアニオンを透過しカチオンを透過しない性質を持ったアニオン透過膜がある.

アニオン膜にはプラス電荷の交換基が固定されており, 陽イオンはプラス電荷の反発を受け, 透過することができない. また, カチオン膜にはマイナス電荷の交換基が固定されており, 陰イオンはマイナス電荷の反発を受け, 透過することができない.

このイオン選択透過膜によって工業的に使用されている例として, 海水を濃縮し, 食塩を精製する工業プロセスが確立されている. これは交互に配置されたイオン選択透過膜によって隔てられた各区画に海水を注入し, 容器両端に直流電流を印加するものである. プラス極には陰イオンである  $\text{Cl}^-$  が引き寄せられ, マイナス極には陽イオンである  $\text{Na}^+$  が引き寄せられる. 引き寄せられた各イオンは, プラス極側からは  $\text{Na}^+$  のみがカチオン膜(陽イオン透過膜)によって透過されていき, 逆にマイナス極側からは  $\text{Cl}^-$  のみがアニオン膜(陰イオン透過膜)によって透過されていく. 各イオンは, それぞれ異イオン選択透過膜によって阻まれる. その結果, 濃縮区画に透過された両イオンが蓄積され海水が濃縮される.

本研究においては下記に示す原理に基づき, 電解液に温度差を与えることによって電位差を生じさせる. 図1.2に示すように, 一つの直方体形状の密閉容器(発電容器)をアニオンおよびカチオン透過膜で3つの区画

<sup>1)</sup> 都立産業技術高専 品川キャンパス機械工学コース

<sup>2)</sup> 同学 同キャンパス 電子情報工学コース

(左から区画 A, 区画 B, 区画 C) に区切る. 両側の区画 (A と C) を外部から冷却し, また中央の区画 B を外部から加熱する. この時, 高温区画 B 内の電解液の分子熱拡散 (ブラウン) 運動が活発になり, アニオンとカチオンそれぞれのイオンが両冷却区画 (A と C) に移動しようとする.  $\text{Na}^+$  はカチオン透過膜を通過して区画 A へ移動し, 一方  $\text{Cl}^-$  はアニオン透過膜を通過して区画 C へ移動する. 冷却されている電解液中のイオンの熱拡散運動は弱くなり, 両区画 (A と C) にそれぞれに留まる. この結果, イオン選択透過膜によって区切

られた二つの区画 (A と C) において, 区画 A には陽イオンが過剰に存在し, 一方区画 C には陰イオンが過剰に存在することとなる. このようなイオンの偏在により分極が発生し, 区画 A と区画 C との間に電位差が発生すると期待できる.

以上に述べたスキームに従って, イオンの温度差を利用した拡散に基づく電位差の発生を検証するために下記の要領で実験を行い, 与える熱と発生する電気エネルギーの関係, すなわちエネルギー変換に関する知見を得た.

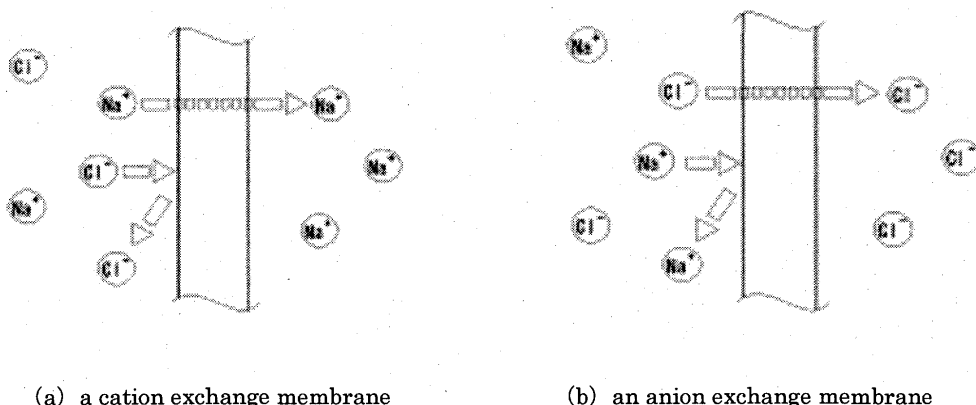


Fig. 1.1 Permeation through the exchange membranes

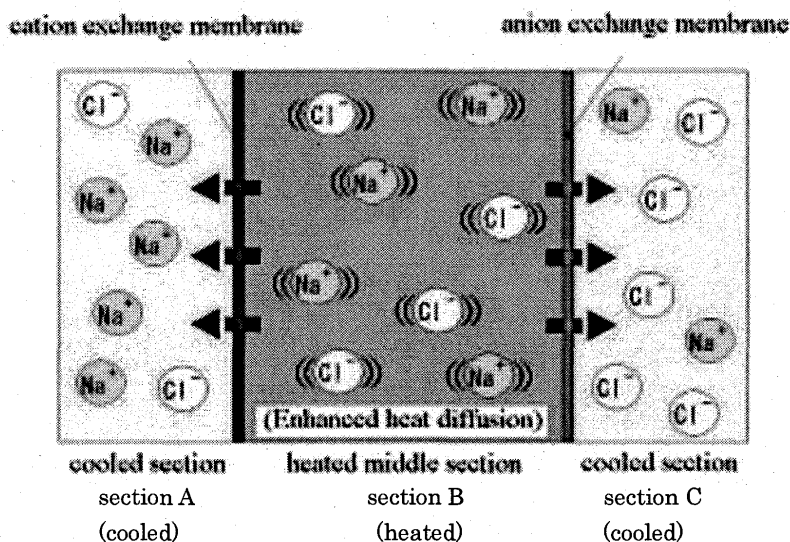


Fig. 1.2 Separations of ions through ion exchange membranes by heat enhancement

## 2. 実験装置

基礎理論の概念を実験的に検証するために次のよう

な実験装置を製作した. 最初に図 1.2 のように内部がアニオン, カチオン膜で仕切られていて, 熱伝導性が良好なアルミ製の箱を製作した. このアルミ製の箱を密閉容器 (発電容器) と呼ぶこととする. 図 2.1 は温度制御用

の 2 重水槽であり、高温用の内槽と低温用の外槽で構成されている。密閉容器（発電容器）を図 2.1 の水槽に取り付けるときには、内槽を貫いて両側が内槽の外に露出するような配置で固定する。密閉容器の中央区画 B は内槽内にあるヒーターを介して加温される。一方、両側にはみ出て外槽内に露出している区画（A と C）は冷却されるような構造とした。つまり、外槽は冷却槽となるように、外槽内の水は実験中クーラーにより実験室温度よりも低い温度に冷却した。このため、外槽外部全体を断熱材で覆った。

内槽、外槽間および外槽、実験室内との間の熱移動を抑えるために、すなわち断熱性を高めるために内槽および外槽は共にアクリルで製作している。作動流体を満たす容器は、内槽および外槽の熱伝達を高くするために、6mm 厚のアルミで製作し、容器自体が化学反応を起こさないようにアルマイト表面処理を施した。直方体密閉容器は中心部の区画と、シーリングゴムを介してフランジ部に挟みアニオン膜によって仕切られた区画と、カチオン膜によって仕切られた区画の 3 つの区画に分けられる。

密閉容器には 3 つの区画それぞれの上面に穴を開け、そこにアルミ製基部とアクリル管で製作したシュノーケルを取り付け、作動流体の注入口および温度計の挿入口を兼ねている。温度計は、電解液内に挿入されるプローブ部以外は浸水しないようになっている。

外側容器の端部に穴を開け、電位差測定用のリード線を通し、裸の素線をカーボングラファイト製の集電板と容器の内壁とで挟んで固定する。銅の素線はビニールテープで集電板と密着させて電解液から保護する。容器の両端面は電気的な絶縁性と断熱性を確保するためにア

クリル材とプラスチック材で作成する。この内側に集電板として使用するカーボングラファイト板を固定する。接合部のシール材としてシリコンボンドを使用した。

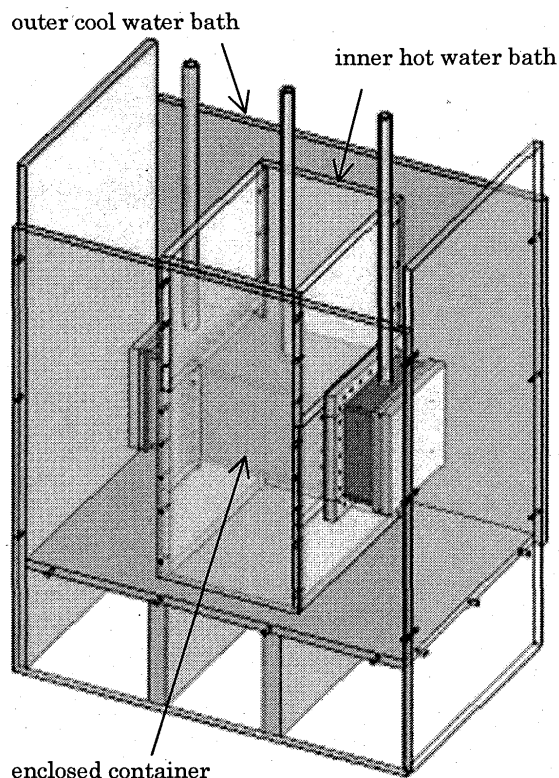


Fig. 2.1 Installation of an enclosed rectangular container

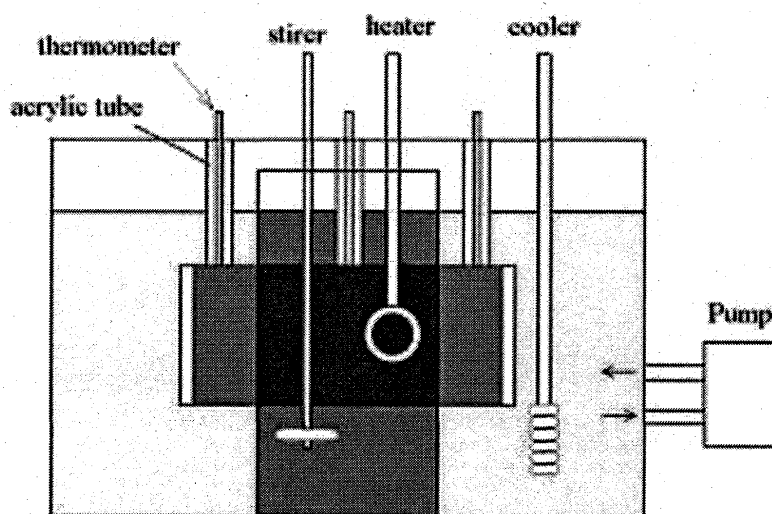


Fig. 2.2 Experimental apparatus

### 3. 実験方法

#### 3.1 容器の設置

作動流体としてモル濃度 3.00[mol/l] の NaCl 水溶液を、容積が 2.66 [l] の密閉容器（区画 A,C の内側寸法 100mm x 100mm x 50mm, 区画 B 100mm x 100mm x 160mm）に封入して使用した。

容器の両端面にグラファイト板を固定しリード線の素線を容器端面とグラファイト板の間に挟んで密着させてリード線のもう一方の端部を両端区画から引き出し、電圧計に接続する。素線は反応しないように、ビニールテープを密着させる。内水槽に切り開いた穴に容器中央区画を通し、内槽両側に両側区画をアニオン膜とカチオン膜をフランジ部に挟んで固定する。容器に 3 区画上面の穴から作動流体（電解液）を注入して満たす。

#### 3.2 温度制御

図 2.2 のように内槽は投げ込み式のヒーターを入れて固定し、攪拌用のプロペラで循環する。外槽は投げ込み式のオイルクーラーを入れ、ポンプで循環する。

ヒーターが制御装置で温度制御されているのに対し、クーラーには制御装置を組み込んでいないため、クーラーは温度制御を行っていない。各水槽の温度差による熱拡散と電位差との関係を調べることを目的としているため、各水槽の温度が同一な状態から開始するのが好ましいが、前述の通りクーラーの温度制御していないため、クーラーは常に作動させ続け、ヒーターを制御する

ことで両側区画と中央区画が一定温度差で定常状態になるようにする。ヒーターの温度を室温程度である 25℃ に設定した。

この定常状態を初期状態として、各部の温度、電位差を記録する。中央区間 B と両側区間 A,C の温度差を得るために、ヒーターのコントローラの温度を 40℃ に設定し、中央区部の温度を上昇させる。各区部の温度が定常状態に収まるまで、直方体密閉容器（発電容器）すなわち中央区間 B とアニオン側、およびカチオン側区間（A,C）内の各部の温度、および区間 A,B に設置した電極間の電位差の経時変化を記録する。

### 4. 結果と考察

使用した電解質は NaCl であり、ほぼ 100% 電離する強電解質である。実験方法のところでも述べたように、最初に初期定常状態での温度と発生電位差を測定した。この結果を表 4.1 に示す。

Table 4.1 Initial condition of the experiment

Temp. in cation section A [°C]	16.4
Temp. in middle section B [°C]	24.9
Temp. in anion section C [°C]	16.7
Potential difference [mV]	146.4

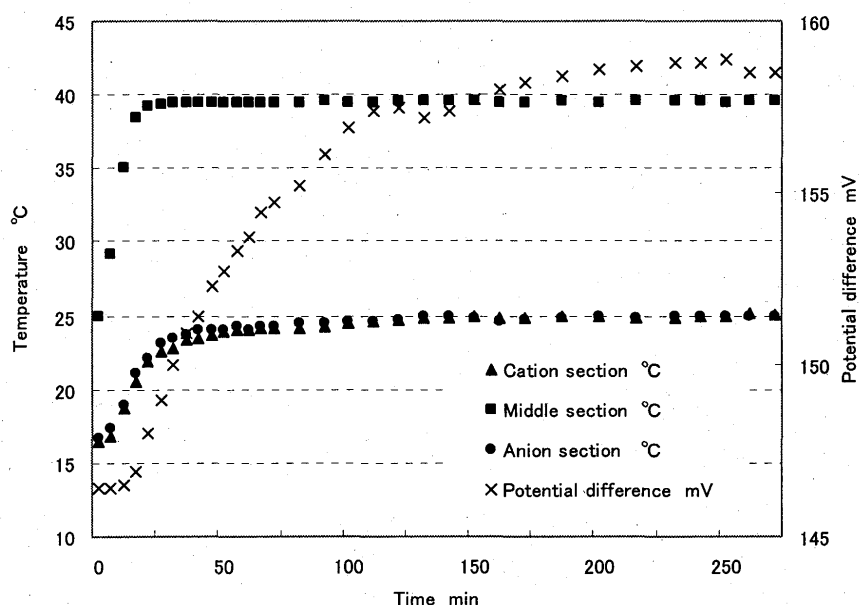


Fig. 4.1 Potential difference and section temperatures as a function of time

両側の区間 (A と C) の温度は約 16.5°C であり、ほぼ等温であるが、中央区間 B の温度は約 25°C であった。両側区間と中央区間の温度差は約 8.5°C である。すでに中央区間と両側区間において温度差があり、中央部のイオンがイオン選択透過膜を通じて両側の区間 A, C に移動していることが期待される。実際にほぼ等温である両側区間 A と C に設置された電極間の電位を計測したところ、表 1 に示されているように約 146.4mV の電位が発生している。この電位差は両側区間 A と C において、既にカチオンとアニオンの分極が発生していることを証明している。

この初期定常状態が確保された後、内槽のヒーターにより加熱し、密閉容器内の中央区画 B の電解液を加温した。この時点からの各部の温度および電位差の経時変化を図 4.1 に示す。中央区画 B 内の電解質の温度はヒーター加熱のために、約 25°C から 30 分後に約 40°C に上昇し、その後定常化する。

一方、両側の区画 A と区画 C 内の電解液の温度は、両側区画が外槽の冷媒と接触しているにもかかわらず、両区画とも約 16.5°C から 50 分後には約 24°C に上昇し、その後ほぼ一定となった。この温度上昇は区画を仕切っているイオン交換膜自体の熱伝導による影響と考えられる。約 50 分後には中央区画 B と両側区画 A, C との間の温度差は、初期状態の時には約 8.5°C であったものが、徐々に拡大し 50 分経過後には約 16°C になった。図 4.1 の電位差の経時変化を見ると、区画間の温度差の増加に伴う電位差の増加の相関が示されている。つまり、中央区画の熱分子運動がイオン移動の駆動力となって、陽イオンと陰イオンが交換膜を通して区画間移動を起こし、分極を発生させたためと考えられる。中央区間と両側区間の温度差の変化は約 50 分で安定するが、電位差の上昇変化は約 200 分後まで継続し、その後ほぼ一定となる。つまり、100 分経過時点に於いても温度差があるためにイオンは透過膜を通過して分極を生じさせており、電位差が増加している。ところが、200 分後に於いては温度差があるにもかかわらず電位差の増加が停止して一定になることは、分極が飽和したことを意味している。即ち、この時点では中央区画内からイオン交換膜を通しての各イオンの移動は起こらなくなっていることになる。ゆえにこの段階では、イオンの移動圧力と静電気力が釣り合った状態、平衡状態にあるといえる。

一般に半透膜などの膜を通過する物質の駆動力は、物質の浸透圧 ( $\Pi$ ) として下記のように表現される。

$$\Pi_i = C_i R T \quad (1)$$

ここで、 $C_i$  は  $i$  種のモル濃度、 $R$  は気体定数また  $T$  は溶液の絶対温度である。

イオン交換膜を挟んで両側の区画に同濃度のイオンが存在しているときは、温度が等しければ、両区画のイ

オンの浸透圧は等しくなり、イオンの膜の透過は起こらない。しかし温度が異なるとき、外側区画 A の温度が  $T_1$ 、中央区画 B の温度が  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) の時、区画 A および中央区画 B のそれぞれのカチオン ( $\text{Na}^+$ ) の浸透圧を  $\Pi_{A, \text{Na}}$ ,  $\Pi_{B, \text{Na}}$  とすると

$$\Pi_{A, \text{Na}} = C_{A, \text{Na}} R T_1 \quad (2)$$

$$\Pi_{B, \text{Na}} = C_{B, \text{Na}} R T_2 \quad (3)$$

となる。浸透圧の差  $\Delta \Pi_{\text{Na}}$  は

$$\Delta \Pi_{\text{Na}} = \Pi_{B, \text{Na}} - \Pi_{A, \text{Na}} \quad (4)$$

$$= C_{B, \text{Na}} R T_2 - C_{A, \text{Na}} R T_1 \quad (5)$$

となる。区画 A, B の初期濃度が同じであれば

$$C_{\text{Na}} = {}^0 C_{A, \text{Na}} = {}^0 C_{B, \text{Na}} \quad (7)$$

$$\Delta \Pi_{\text{Na}} = C_{\text{Na}} R (T_2 - T_1) \quad (8)$$

となり、イオン移動の駆動力である浸透圧差は温度差によって与えられ、イオンは区画 B から区画 A へ移動する。イオンが区画 B から区画 A に移動することにより、外側区画 A の濃度が増加 ( $\delta C$ ) し、中央区画 B の濃度は減少 ( $-\delta C$ ) する。この濃度の変化に伴い浸透圧の差はゼロに近づく。やがて、 $\Delta \Pi_{\text{Na}} = 0$  となり、イオン移動が停止し、電位差は定常値となる。

電荷を持ったカチオン ( $\text{Na}^+$ ) の区画間 A, B での濃度分極による電位差  $\Phi_{\text{Na}}$  は下記のように書ける。

$$\Phi_{\text{Na}} = (R/z_{\text{Na}} F) \{T_1 \ln(C_{A, \text{Na}}) - T_2 \ln(C_{B, \text{Na}})\} \quad (9)$$

ここで、 $z_{\text{Na}}$  は  $\text{Na}^+$  の電荷 ( $=+1$ ) であり、 $F$  はファラデー定数である。

中央区画 B と外側区画 C との間の  $\text{Cl}^-$  イオンの透過現象においても、上記の  $\text{Na}^+$  の場合と同様にして浸透圧および電位差の関係式が得られる。

$$\Delta \Pi_{\text{Cl}} = C_{B, \text{Cl}} R T_2 - C_{C, \text{Cl}} R T_1 \quad (10)$$

$$\Phi_{\text{Cl}} = (R/z_{\text{Cl}} F) \{T_1 \ln(C_{C, \text{Cl}}) - T_2 \ln(C_{B, \text{Cl}})\} \quad (11)$$

よって全浸透圧  $\Pi$  は

$$\Pi = \Delta \Pi_{\text{Na}} + \Delta \Pi_{\text{Cl}} \quad (12)$$

$$= \{C_{B, \text{Na}} R T_2 - C_{A, \text{Na}} R T_1\} + \{C_{B, \text{Cl}} R T_2 - C_{C, \text{Cl}} R T_1\} \quad (13)$$

$$= R T_2 (C_{B, \text{Na}} + C_{B, \text{Cl}}) - R T_1 (C_{A, \text{Na}} + C_{C, \text{Cl}}) \quad (14)$$

また、誘起される全電位差  $\Phi$  は

$$\Phi = \Phi_{\text{Na}} - \Phi_{\text{Cl}} \quad (15)$$

$$= (R/F) \{T_1 \ln(C_{A, \text{Na}}) - T_2 \ln(C_{B, \text{Na}})\} - (-R/F) \{T_1 \ln(C_{C, \text{Cl}}) - T_2 \ln(C_{B, \text{Cl}})\} \quad (16)$$

$$= (R/F) \{T_1 \ln(C_{A, \text{Na}} C_{C, \text{Cl}}) - T_2 \ln(C_{B, \text{Na}} C_{B, \text{Cl}})\} \quad (17)$$

となる。つまり、イオンの移動を駆動する浸透圧および両側区画の電位差は、温度およびイオンの濃度の関数として与えられる。実験結果は定性的に上記の関係を裏付けているが、温度と濃度の依存性に関してはさらに調べる必要がある。

## 5. 結論

イオン交換膜を利用した熱-電気エネルギー変換システムを検証する基礎的な実験を行い、以下のような結論を得た。

- 1) イオン交換膜を挟んで温度差を電解液に与えることで、熱拡散運動により電位差を生じさせる理論を実験的に立証する事ができた。
- 2) この結果、与えた温度差と得られた電位差の間に相関があることが確認できた。

予備実験の段階では、集電板としてカーボングラファイト板とアルミ板を重ねたものを用いていたが、実験後アルミ板に電気化学反応と思われる腐食が確認された。通常と同濃度の食塩水中では、これほどの反応は見られないので、電位差の発生が化学反応を促進していると考えられる。このため集電板をカーボングラファイト板のみで実験するよう改善したが、カーボン板に裸のリード線が接触している部分が反応を起こし、酸化銅と考えられる化合物が生成されていた。改善策として導線の被覆で覆われていない部分をテープなどで密着し、動作流体と直接触れないように改良し、化学反応が起きず物理的な実験を行えるようになった。このような反応によって、両側区画のいずれにも液中に白い沈殿物が生成される場合は、図 4.1 のような温度-電位差が相関をなす結果は得られないので、このような反応が起きないように処理を慎重に施した。反面、これが透過膜による、イオンの偏りが電気化学反応をもたらすほどの影響があるこ

とを示しているとも言える。

今後は、実験の精度を向上させるために下記の諸点を改善する。初期条件、すなわち実験開始時の温度差をなくするために、クーラーに制御装置を組み込み制御できるようにする。密閉容器の熱伝達率や、内槽、外槽の断熱性を高くする。温度差や作動流体の濃度を変化させるなどの条件下で実験を行い、発生する電位差への影響を調べたい。各実験での初期電圧が変わってしまった。このため電極板として用いたカーボングラファイトをいったんアルカリまたは酸性の液に浸し、中性にするといった処理を施すようにする。エネルギー変換の効率を定量化できるようにする。

イオンの分離のために、両側区画2つに純水を入れ、濃度拡散をイオン分子移動の駆動力とする実験を検討する。

## 参考文献

- [1] 喜多 英明, 魚崎 浩平: 電気化学の基礎, 技報堂, 2004
- [2] バーロー, 藤代亮一訳: 物理化学, 東京化学同人, 2000
- [3] 電気化学協会編: 電気化学便覧, 丸善, 2001
- [4] 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法(上, 下), 技法堂, 1984
- [5] 鈴木四朗, 近藤保, 界面現象の科学, 三共出版, 1996

## 謝辞

本研究遂行にあたり、実験装置製作および実験実施を慎重に行って頂いた岩田敦司氏、河西弘幸氏に謝意を表する。