

濃度差を利用した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 diffusion difference

井上 徹¹⁾, 小出 輝明²⁾, 深野あづさ³⁾, 田原 正夫⁴⁾

Toru INOUE¹⁾, Teruaki KOIDE²⁾, Azusa FUKANO³⁾, Masao TAHARA⁴⁾

Abstract: Potential difference caused by a separation of ions in an electrolytic solution is discussed. In an enclosed container inducing potential difference, an anion exchange membrane and a cation exchange membrane are installed so as to divide the interior of the container into three sections. The middle section of the container is filled with a diluted NaCl solution, while the end sections are filled with pure water, thus the diffusion potential arises between each section. Ionic substances in a dilute solution of the middle section diffuse into pure water of both the end sections, and thus ions are selectively permeated through ion exchange membranes: Cations increase in one end section by permeation through a cation exchange membrane, while anions increase in remaining end section by permeation through an anion exchange membrane. When the concentration of NaCl solution is 0.3 mol/l, the potential difference is about 250mV induced between a pair of electrodes fixed onto interior both end-walls of the container.

Keywords: selective ion permeation, diffusion potential, energy conversion

1. 基礎理論

熱エネルギーを仕事や電気エネルギーに変換するプロセスを、たとえばエンジンの排熱などあまり高温の熱源でなくとも行うことができれば、補助的に発電システムに組み込む一要素であってもエネルギーや環境問題に貢献できる機構として期待できる。一般的な電解液を用いた小型の熱発電装置として各種の産業機械に組み込むことが可能で、さらに高温でなくとも作動する発電方法を本研究では検討する。

本研究は、イオン選択透過膜を利用しイオン分子の熱運動によってアニオン（陰イオン）とカチオン（陽イオン）を分離することにより、まず電位差を発生させることを試みる。この電解液の熱運動から電極面での化学反

応プロセスを経ずに、キャパシターと同じような機構で電位差を得る発電方法を考案し、この基礎理論を検証する基本的な実験を遂行する。

本研究は、平成 18 年度から開始した時点では温度差を与えて、熱拡散運動をイオン移動の駆動力として利用し、イオンの偏在が強くなるような実験を行い、得られた電位差 0.17V という一定の結果を得た。本年度は温度差を与えず、電解液の濃度拡散、すなわちイオンの熱運動を利用し、イオンの選択性膜によるふるいによって如何にして大きなカチオン・アニオンの偏在を生じさせるかを考えた。したがってわずかな入力エネルギーで如何に変換電力を大きく得るかを考えた。

このような高熱源と低熱源を必要としない熱-電気エネルギー変換方法は、過去の研究例として非常に少なく、上述した基礎理論を検証するための基本的な実験を行ったので報告する。なお実験では電解液として NaCl 水溶液を用いているので、以後、カチオンは Na⁺、アニオンは Cl⁻を前提として説明していく。

¹⁾ 都立産業技術高専 品川キャンパス 電子情報工学コース

²⁾ 都立産業技術高専 荒川キャンパス 航空宇宙工学コース

³⁾ 都立産業技術高専 品川キャンパス 機械システム工学コース

⁴⁾ 都立産業技術高専 荒川キャンパス 一般科目担当

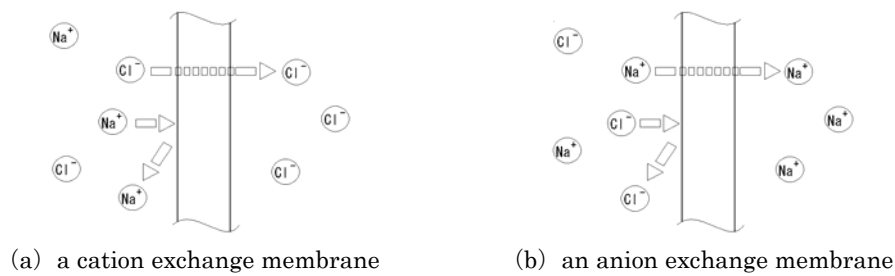


Fig. 1 Permeation through the exchange membranes

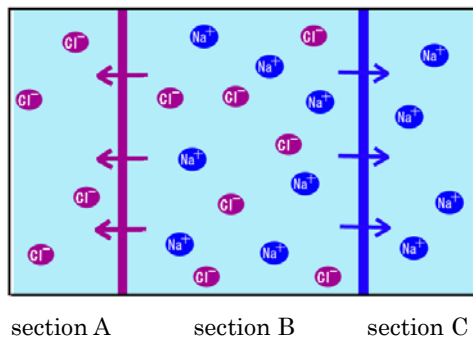


Fig. 2 Separations of ions through ion exchange membranes

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は、図 1.(a)のようにカチオンは透過するがアニオンは透過しない性質を持ったカチオン透過膜と、その逆で図 1.(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り、工業的に広く用いられ、海水を濃縮し食塩を精製する工業プロセスがよく知られている。

本研究においては図 2.に示すように、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（左から区画 A、区画 B、区画 C）に区切る。中央の区画 B が希食塩水で、両端の区画 A および区画 C が純水で満たされているとする。すると区画 B 内の電解液の分子熱運動によって、アニオンとカチオンそれぞれのイオンが両端区画（A と C）に移動する。

Cl^- はアニオン透過膜を通過して区画 A へ移動し、一方 Na^+ はカチオン透過膜を通過して区画 C へ移動する。いったん移動したイオンは再び中央区画 B に戻ることができるが、全体として濃度拡散が駆動力となって、両区画（A と C）にそれぞれアニオンとカチオン分子が増加し、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 には陰イオンが、一方区画 C には陽イオンが偏在することとなる。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、イオンの熱運動を利

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う。

本研究の最終的な目標は、実用的なシステムとして確立すること、すなわちエネルギー変換に関する実用面の検討を行うことである。そのために本質的な物理現象の確認を実験事実によって示すとともに、実用的な一定の性能を持つ装置を製作して、是非とも我が国の産業や環境問題に役立てることを目標とする。

温度差をイオン移動の駆動力として選択透過を利用した研究はすでに行われている。しかしこれらは濃度が一定の下ですべて電極面における化学反応を利用した電池であり、本研究のような濃度差を駆動力として熱運動を利用することと、かつ化学反応を伴わない電気二重層充電として電力を得るという組み合わせによる実験は過去に行われていない。

2. 実験

2.1 実験装置

上述のような経済的に電気エネルギーを取り出す基礎理論の概念を、主に実験をによって検証するため、図 3 のような実験装置を製作した。

これは内部がアニオン、カチオン膜で仕切られた、アクリル製の容器であり、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（区画 A, C の容積寸法 $\phi 180\text{mm} \times 60\text{mm}$ 、区画 B $\phi 180\text{mm} \times 120\text{mm}$ ）に封入して使用した。容器の両端面に厚さ 0.1mm のステンレス箔を固定して電位差をキャパシタの要領で、偏在したイオンによる電気二重層充電を行う。電解液の温度は各区画とも室温であり特に温度制御は行っていない。

密閉容器には3つの区画それぞれの上面に穴を開け（図中には示されていない）、そこに塩ビ製の基部とアクリルパイプを取り付け、作動流体の注入口とした。

この穴から電位差測定用のリード線を通して、リード線の素線をステンレス箔にプラスチック製のネ

ジ・ナットで密着させ、銅線が電解液に触れて反応しないよう、その部分をシリコンボンドで固めた。その上で

ステンレス板を円筒の両端面の内側に固定する。

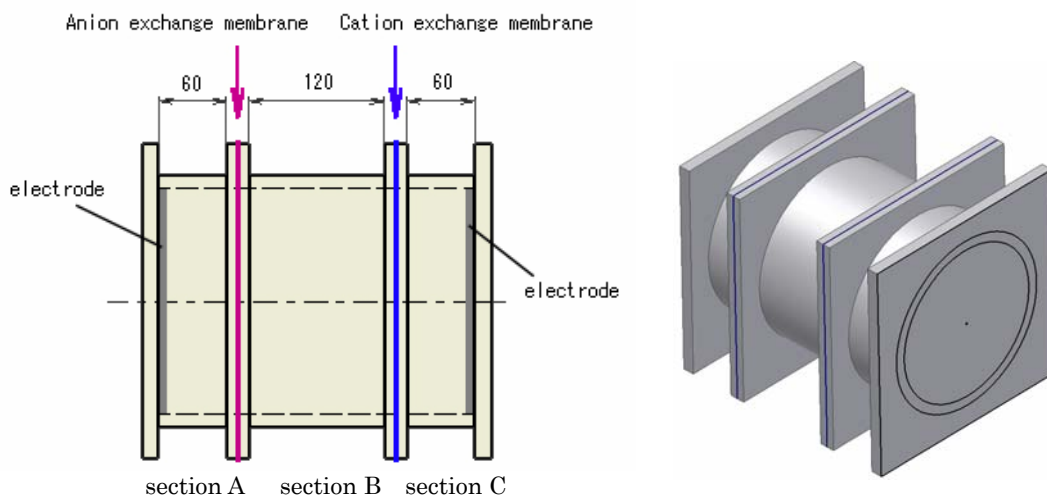


Fig. 3 The cylindrical container separating solute ions

2. 2 実験方法

図 3.の円筒状密閉容器（発電容器）において全区画 A,B,C が純水（イオン交換水）で満された状態から、中央の区画 B に約 0.3mol/l の希食塩水を加えていく。使用した電解質 NaCl はほぼ 100% 電離する強電解質である。したがって区画 B 内の電解液の分子熱運動によって、アニオンとカチオンそれぞれのイオンが両端区画（A と C）に移動する。

全区画が純水である状態を初期状態として、温度と電位差を記録する。区画 A および C からのリード線を電圧計に接続し、データをインターフェースを介してパソコンに送信して記憶させる。記録時間を 10 時間とし、60 秒ごとに電位差を記録するよう設定した。

このようにして中央区画 B、両側区画 A,C に濃度差を与えて、分子熱運動のみで発電容器のアニオン側、およびカチオン側区画（A,C）内に設置した電極間の電位差の経時変化を記録した。

4. 結果と考察

実験で初期状態から発生電位差を測定していったところ、図 4 に示す電位差の経時変化のように、区画間の濃度差により時間経過に合わせて電位差が増加している。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それぞれの選択膜を透過して区画間移動を起し、分極を発生させたと考えられる。中央区画と両側区画の濃度差を与え続けているが、電位差の上昇変化は約 200 分後まで継続し、その後約 0.25V で一定となる。

したがって約 200 分経過時点までは濃度差があるた

めにイオンは選択膜を通過して分極を生じさせており、電位差が増加するものの、200 分以降に於いては濃度差を与え続けてい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。

この段階では、イオンの熱分子運動と容器内の電位勾配が釣り合った平衡状態にあると思われる。すなわち電位差の増加によって区画 B 内の電位勾配が大きくなってくると、区画 A ではアニオンの偏在により同じ負イオンを反発し、また区画 B ではカチオンの偏在が同じ正イオンの接近を妨げる。これによってある平衡する値でイオンの偏在は停止するものと思われる。

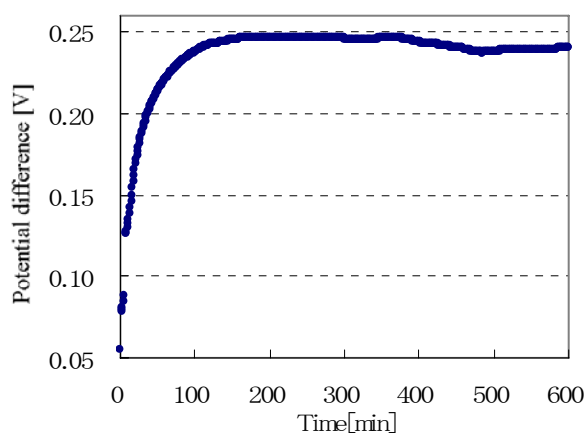


Fig. 4 Potential difference as a function of time

電力の大きさも調べるために、可変抵抗を区画 A および区画 B 側の電極間で直列に接続し、電流を計測して得られる電力を見積もった。それによると 50Ω のと

き電力は最大となり、約 10mW であった。この値は極めて低い値であるが、これは電極が 0.1mm 厚のステンレス板を用いており、電極自体が持っている電子が限られているため、キャパシターの帯電板としての機能は限られていると思われる。したがって多孔質あるいは繊維状のたとえば炭素系材料を用いればこれを著しく改善できると考えられる。しかし本年度はまず電位差を大きくとる点に絞って実験を行ったため、この点の追求は次回の報告へ向けて行うこととする。

本年度得られた最大 0.25V の電位差は、実用性という点から考えると、改善の余地がある。そこで平成 20 年度以降は偏在区画の配置を工夫して、容器内に生じるなるべく電位勾配の影響を減らし、イオンの偏在を強めて電位差を大きくする予定である。

もう一つの方法は両端の区画 A,C 間の距離を離すように、中央の区画 B を長くすることであるが、これは実用段階において装置のコンパクト化を妨げると思われるので、基礎研究として発生電位差との関係は調査するが、実用化のための手法としては採用しない。

本研究のような高熱源と低熱源を必要としない熱-電気エネルギー変換方法は非常に少なく、また電極界面で化学反応を利用していない電気二重層充電の原理であるため、貯められた電気エネルギーの放出は迅速に行われ、触媒などを考慮した高価な電極材料を用いる必要もない。当然この手法は可逆的であり、燃料に相当する物質の補充も考慮しなくてよい。

また本実験結果では、電位差を得るのに非常に長い時間がかかっているが、むしろ高熱源と低熱源を利用せず、仕事へと変換するのが非常に困難な熱運動を入力エネルギーとして考えた、難しい条件下での問題を扱っていると言える。したがってこの手法の有効性が認められるならば、エンジンの排熱などあまり高温でない熱源でも十分に動作する有効なシステムとなる可能性がある。

5. 結論と今後の予定

5. 1 結論

イオン選択性膜透過を利用し、濃度差と分子熱運動を入力エネルギーとした、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濃度差を電解液に与えることで、熱運動により電位差を生じさせるエネルギー変換機構を実験的に立証する事ができた。
- 2) 希釈された電解液でわずかな濃度差においても、一定の電位差が得られた。またシステムをまだ大きく改善させる有力な着想を得ており、発生電気エネルギーをさらに増加させる一連の結果が今後期待できる。

5. 2 今後の予定

今後の研究計画として、実験に同時進行で理論解析および数値モデルによって現象をそれぞれ考察・検討し、理論解析による基礎理論の裏付け、また数値シミュレーションを利用しての実験結果の説明ができるようにする。またこれらを利用して実験の改善にフィードバックできるようにする。

濃度拡散を利用した電位差の増加を試みるのと並行して、容器区画間に温度差を与えた場合についても検討し、高熱源側で 50°C、低熱源で 10°C 程度での実験を行っていく予定である。すなわち区画 B が加熱され、区画 A,C が冷却される状態で、密閉容器内で温度勾配を発生させ、これがイオン移動を駆動してさらに大きな電位差を得る構造とする。これは内燃機関の排熱回収など、あまり高温でない熱源で十分に動作するシステムとして行う実験である。

参考文献

- [1] K. S. Forland 他、伊藤靖彦訳：非平衡熱力学、オーム社、2003
- [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本学学生の小島裕太氏、赤田達也氏に謝意を表する。