(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6632997号 (P6632997)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int.Cl. F.1

CO2F 1/48 (2006.01) HO1G 11/00 (2013.01) CO2F 1/48 HO1G 11/00

請求項の数 21 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-566595 (P2016-566595)

(86) (22) 出願日 平成27年1月20日 (2015.1.20) (65) 公表番号 特表2017-505229 (P2017-505229A)

(43) 公表日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)

(86) 国際出願番号PCT/NL2015/050033(87) 国際公開番号W02015/112006

(87) 国際公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30) 審査請求日 平成30年1月18日 (2018.1.18)

(31) 優先権主張番号 2012138

(32) 優先日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

オランダ(NL)

(73)特許権者 516221269

フォルティ・ベー・フェー

オランダ・エンエル-2171・アーエー・サッセンハイム・ワスベーケルラーン・

24

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

|(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

В

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72) 発明者 アルベルト・ファン・デル・ヴァル

オランダ・エンエル-2341・エルペー ・ウフストペースト・ホフブラッカーラー

ン・40

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水からイオンを除去するための装置およびその装置を作製する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水からイオンを除去するための装置であって、前記装置は、

炭素被覆した第1の電流コレクタと、

炭素被覆した第2の電流コレクタと、

水が前記第1および第2の電流コレクタ間のスペーサを通って流れることを可能にする ための前記第1および第2の電流コレクタ間の前記スペーサと、

アニオンまたはカチオンが第1の電荷障壁を通って流れることを選択的に可能にするための前記炭素被覆した第1の電流コレクタと前記スペーサとの間の前記第1の電荷障壁とを備え、

前記装置は、前記炭素被覆した第1の電流コレクタ上に被覆され、前記第1の電荷障壁と接触する第2の電荷障壁層を備え、前記第2の電荷障壁は、1から4<u>0ミ</u>クロン厚の間である、水からイオンを除去するための装置。

【請求項2】

前記第2の電荷障壁は、1から30ミクロン厚の間である、請求項1に記載の装置。

【請求項3】

前記第2の電荷障壁は、1から20ミクロン厚の間である、請求項2に記載の装置。

【請求項4】

前記第2の電流コレクタは、炭素で被覆され、第3の電荷障壁が、アニオンまたはカチオンを前記第3の電荷障壁層を通って流れるように選択的に輸送するために前記炭素被覆

した第2の電流コレクタと前記スペーサとの間に提供される、請求項1から3のいずれか 一項に記載の装置。

【請求項5】

前記第1および第2の電荷障壁は、両方とも正に帯電されるまたは両方とも負に帯電さ れる、請求項1から4のいずれか一項に記載の装置。

【請求項6】

前記第1および/または第3の電荷障壁は、10から400ミクロン厚の間である、請 求項1から5のいずれか一項に記載の装置。

【請求項7】

前記第1および/または第3の電荷障壁は、10から200ミクロン厚の間である、請 求項6に記載の装置。

【請求項8】

前記第1および/または第3の電荷障壁は、15から150ミクロン厚の間である、請 求項7に記載の装置。

【請求項9】

前記第1および第2の電荷障壁層は、異なる材料を含む、請求項1から8のいずれかー 項に記載の装置。

【請求項10】

前記装置は、アノードおよびカソードを備え、前記第1の電流コレクタは、アノードと して機能し、両方とも正に帯電した障壁層である前記第1および第2の電荷障壁層を有す る、請求項1から9のいずれか一項に記載の装置。

【請求項11】

前記装置は、アノードおよびカソードを備え、前記第1の電流コレクタは、カソードと して機能し、両方とも負に帯電した障壁層である前記第1および第2の電荷障壁層を有す る、請求項1から9のいずれか一項に記載の装置。

【請求項12】

前記第1の電荷障壁は、補強のための繊維構造を備える、請求項1から11のいずれか 一項に記載の装置。

【請求項13】

前記第1および第2の電荷障壁は、同じ材料を含む、請求項1から12のいずれか一項 に記載の装置。

【請求項14】

前記第2の炭素被覆電流コレクタは、第4の電荷障壁層で被覆される、請求項1から1 3のいずれか一項に記載の装置。

【請求項15】

前記第1および第2の電荷障壁は、一緒にスタックに組み立てられる別個の層である、 請求項1から14のいずれか一項に記載の装置。

【請求項16】

前記第2の電荷障壁は、ポリエピクロロヒドリン、ポリ(4-ビニルピリジンスチレン 40 共重合体)、およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトンの1つを含む、請求項1から 15のいずれか一項に記載の装置。

【請求項17】

前記第2の電荷障壁は、前記第1の電荷障壁層との接触を改善するために実質的に平坦 でかつ滑らかな表面を提供する、請求項1から16のいずれか一項に記載の装置。

【請求項18】

フロースルーキャパシタを作製する方法であって、前記方法は、

第1の電流コレクタを準備するステップと、

前記第1の電流コレクタ上に炭素を被覆するステップと、

前記炭素被覆した第1の電流コレクタ上に第2の電荷障壁を被覆するステップであって 、前記第2の電荷障壁は、1から40ミクロン厚の間である、ステップと、

10

20

アニオンまたはカチオンが第1の電荷障壁層を通って流れることを選択的に可能にする ために前記第2の電荷障壁と接触する前記第1の電荷障壁を準備するステップと、

水が前記炭素被覆した第1の電流コレクタに沿ってスペーサを通って流れることを可能にするために前記第1の電荷障壁と接触する前記スペーサを準備するステップと、

前記スペーサに接触して炭素被覆した第2の電流コレクタを準備するステップとを含む、フロースルーキャパシタを作製する方法。

【請求項19】

前記第2の電荷障壁は、1から30ミクロン厚の間である、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記第2の電荷障壁は、1から20ミクロン厚の間である、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

前記第1の電荷障壁は、前記第2の電荷障壁層に押し付けられる、請求項<u>18</u>に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、水からイオンを除去するための装置に関し、その装置は、

炭素被覆した第1の電流コレクタと、

第2の電流コレクタと、

水が第1および第2の電流コレクタ間に流れることを可能にするための第1および第2 の電流コレクタ間のスペーサと、

アニオンまたはカチオンが第1の電荷障壁を通って流れることを選択的に可能にするための第1の炭素被覆電流コレクタとスペーサとの間の第1の電荷障壁とを備える。

【背景技術】

[0002]

近年、人は、環境への人間の活動の影響およびこれが有することもある否定的な結果をますます自覚するようになった。リソースを低減し、再使用し、リサイクルするための方法は、より重要になりつつある。特に、清浄水は、乏しい生活必需品になりつつある。従って、水を浄化するための様々な方法およびデバイスが、公表されている。

[0003]

水浄化のための方法は、容量性脱イオン化によるものであり、水のイオンを除去するためにフロースルーキャパシタ(flow through capacitor)(FTC)を設けた装置を使用する。FTCは、容量性脱イオン化のための電気的に再生可能なセルとして機能する。電極を帯電させることによって、イオンは、電解質から除去され、電極での電気二重層に保持される。電極は、化学薬品を追加することなくそのような前に除去されたイオンを脱離させるために(部分的に)電気的に再生されることもある。

[0004]

イオンを除去するための装置は、間隔のあいた電極(カソードおよびアノード)の1つまたは複数の対ならびに電極を分離し、水が電極間に流れることを可能にするスペーサを備える。電極は、電流コレクタまたはバッキング層および除去されたイオンを蓄えるために使用されてもよい例えば炭素などの高表面積材料を有する。電流コレクタは、高表面積材料と直接接触していることもある。電流コレクタは、導電性であり、電荷を電極の内外にかつ高表面積材料の中に輸送する。

[0005]

電荷障壁が、フロースルーキャパシタの電極に隣接して置かれることもある。用語電荷障壁は、イオンについて透過性または半透過性であり、電荷を保持する能力がある材料の層を指す。電荷障壁の電荷と反対の電荷を有するイオンは、電荷障壁材料を通ることができ、一方電荷障壁の電荷と同様の電荷のイオンは、電荷障壁材料を通ることができない。電荷障壁材料と同様の電荷のイオンは従って、例えば電極室および/またはスペーサ室に含有されるまたはトラップされる。電荷障壁は、膜内に提供されるイオン交換材料を備え

10

20

30

40

(4)

ることもある。イオン交換材料を設けた膜は、イオン効率の増加を可能にすることもあり 、それは次に、エネルギー効率の良いイオン除去を可能にする。

[0006]

図1aは、イオン除去ステップ中の炭素被覆電流コレクタの帯電の概略図を与える。イ オン除去中に、アニオン1は、アニオン交換膜3(電荷障壁)を通り、炭素電極(第1の 炭素被覆電流コレクタ)5に入る。これらのイオンは主に、電極5の帯電により炭素・水 界面に生じる電気二重層に蓄えられる。この例では、アニオン1は、膜3を通ることがで き、一方カチオン7は、通れない。カチオン7は、炭素-水界面から追い払われるが、し かし膜3を通ることができず、従って電極細孔の内部に蓄積される。

[0007]

図1 b は、逆転電位での電極再生ステップ中の炭素被覆電流コレクタの放電の概略図を 与える。逆転電位での電極再生中に、電極5は、今では負に帯電され、反対の電荷(co untercharge)は従って、主にカチオン7から成る。これらのカチオンは、炭 素細孔から除去され、炭素・水界面に蓄積される。結果として、カチオンは、電極に入る ことができず、一方アニオンは、再生中に電極スペースから除去されるので、炭素細孔内 の塩濃度は、非常に低くなる。この低い塩濃度は、特に第1の電荷障壁層3が、第1の炭 素被覆電流コレクタ5と密着していないとき、再生中の抵抗の増加につながることもある

[0008]

炭素被覆した第1の電流コレクタは、第1の電荷障壁が炭素被覆した第1の電流コレク 夕と最適接触するのをより少なくさせることもある粗さを有することもあるので、フロー スルーキャパシタにおける電荷障壁の機能は、必ずしも最適であるとは限らない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

水からイオンを除去するための改善された装置を提供することが、本発明の目的である

【課題を解決するための手段】

[0010]

それに応じて、水からイオンを除去するための装置が、提供され、本装置は、

炭素被覆した第1の電流コレクタと、

炭素被覆した第2の電流コレクタと、

水が第1および第2の電流コレクタ間に流れることを可能にするための第1および第2 の電流コレクタ間のスペーサと、

アニオンまたはカチオンが第1の電荷障壁を通って流れることを選択的に可能にするた めの炭素被覆した第1の電流コレクタとスペーサとの間の第1の電荷障壁とを備え、

本装置は、炭素被覆した第1の電流コレクタ上に被覆され、第1の電荷障壁と接触する 第2の電荷障壁層を備える。

[0011]

炭素被覆した第1の電流コレクタ上に第2の電荷障壁を被覆することによって、炭素被 覆した第1の電流コレクタは、粗さをより少なくされる。第1の電荷障壁層と炭素被覆し た第1の電流コレクタとの間の接触は、このようにして改善され、第1の電荷障壁の機能 を改善する。

[0012]

第2の電荷障壁層は、電荷を第2の電荷障壁層に提供するためにアニオンおよび/また はカチオン基を提供されてもよい。被覆は、荷電基を第2の電荷障壁層に保つために強い 構造を提供するので、高電荷密度が、第2の電荷障壁層に達成されることもある。この構 造は、架橋ポリマーネットワークによって提供されてもよい。同じ強い構造は、ゲルが炭 素被覆した第1の電流コレクタ上に塗布される場合よりも第1の電荷障壁を第2の電荷障 壁層に押し付けることがより容易であるので、有利には本装置の作製中である。さらに、

10

20

30

50

第2の電荷障壁層の材料が浸出するリスクは、被覆によって提供される強い構造によって最小限にされる。第2の電荷障壁層の荷電基の浸出は、浸出した荷電基が、水からのイオンと反応することもあり、それが、炭素被覆した第1の電流コレクタまたは第2の電荷障壁層内での析出につながって、本装置の機能を妨げることもあるので不利である。浸出に関するさらなる問題は、より少ないイオン基が、第2の電荷障壁層にとどまることになり、それによってこの層の機能が、時間とともに低下することになるということである。これは、本装置の不安定な機能につながることになる。

[0013]

さらなる実施形態によると、第2の電流コレクタは、炭素で被覆され、第3の電荷障壁が、アニオンまたはカチオンが第3の電荷障壁層を通って流れることを選択的に可能にするために、炭素被覆した第2の電流コレクタとスペーサとの間に提供される。

[0014]

第3の電荷障壁を第2の炭素被覆電流コレクタとスペーサとの間に提供することによって、スペーサを通って流れる水からのアニオンまたはカチオンは、第3の電荷障壁層を通って選択的に輸送されてもよい。

[0015]

さらなる実施形態によると、第1および第2の電荷障壁層は、両方とも正に帯電されて もよくまたは両方とも負に帯電されてもよい。第1および第2の電荷障壁層は両方とも、 同じイオン(アニオンまたはカチオン)について選択的であるように同じ電荷を有する。

[0016]

第1および/または第3の電荷障壁は、10から400、好ましくは10から200、より好ましくは15から150ミクロン厚の間であってもよい。この厚さを用いると、第1および/または第3の電荷障壁は、水からアニオンまたはカチオンを除去するのに十分に選択的とすることができる。第2の電荷障壁層は、1から40、好ましくは1から30、最も好ましくは1から20ミクロン厚の間であってもよい。第2の電荷障壁層の厚さは、第1の電流コレクタ上に被覆される炭素の表面粗さに依存することもある。もし炭素被覆した第1の電流コレクタの表面が、非常に粗いならば、第2の電荷障壁は、第1の電流コレクタの表面を平坦にするためにより厚くてもよい。

[0017]

第1および第2の電荷障壁層は、異なる材料を含んでもよい。第2の電荷障壁の材料は、炭素被覆した第1の電流コレクタ上に被覆されるために最適化されてもよい。第1の電荷障壁は、被覆のために最適化される必要がないこともあるが、しかしイオンを除去するための装置の作製中に取り扱うためにある強度を有しなければならない。両方の層は従って、異なる要件または仕様を有してもよい。

[0018]

本装置は、アノードおよびカソードを備えてもよく、炭素被覆した第1の電流コレクタは、アノードとして機能し、第1および第2の電荷障壁層を提供されてもよく、それらは両方とも、正に帯電した障壁であってもよい。第1および第2の電荷障壁層の電荷密度は、同じであってもよいが、しかしまた異なることも可能である。アノードの機能は従って、第1および第2の電荷障壁層の正しい仕様を選択することによって最適化されてもよい

[0019]

本装置は、アノードおよびカソードを備えてもよく、第1の電流コレクタは、カソードとして機能し、第1および第2の電荷障壁層を提供されてもよく、それらは両方とも、負に帯電した障壁層であってもよい。

[0020]

第1の電荷障壁は、補強のための繊維構造を備えてもよい。補強は、第1の電荷障壁層の作製および取り扱い中に第1の電荷障壁を強化することができる。補強はまた、イオンを除去するための装置の組み立てに役立つこともある。

[0021]

10

20

30

第1および第2の電荷障壁は、同じ材料を含んでもよい。本装置の認定および試験は、 もし同じ材料が使用されているならば簡略化される。それにもかかわらず、第1および第 2の電荷障壁層の物理的特性は、異なってもよく、それによって第2の電荷障壁層は、炭 素被覆電流コレクタと密着することになる。

[0022]

炭素被覆した第2の電流コレクタは、第4の電荷障壁で被覆されてもよい。このようにして、両方の炭素被覆電流コレクタは、さらなる電荷障壁と接触する前に被覆電荷障壁を提供されてもよい。第3の電荷障壁と第4の電荷障壁との間の接触は、このようにして同様に最適化されてもよい。

[0023]

第1および第2の電荷障壁層は、一緒にスタックに組み立てられる別個の障壁層であってもよい。製造中に、第1の電荷障壁は、第2の電荷障壁層に押し付けられてもよい。

[0024]

第2の電荷障壁は、ポリエピクロロヒドリン、ポリ(4‐ビニルピリジンスチレン共重合体)、およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトンの1つを含んでもよい。良好な結果は、これらの電荷障壁を用いて得られている。カソードに使用されるスルホン化ポリエーテルエーテルケトンは、アノードのためのポリエピクロロヒドリンまたはポリ(4‐ビニルピリジンスチレン共重合体)と組み合わされてもよい。このようにして、アノードおよびカソードの両方における接触が、改善されてもよい。

[0025]

一実施形態によると、第2の電荷障壁は、第1の電荷障壁層との接触を改善するために 実質的に平坦でかつ滑らかな表面を提供する。

[0026]

第1の電荷障壁と第2の電荷障壁との間の改善された接触は、炭素被覆した第1の電流コレクタと第1および第2の電荷障壁4との間の接触が改善されるということをもたらす。これによって、炭素被覆電流コレクタと第1の電荷障壁との間の界面における抵抗は、減少されてもよい。また電荷障壁を通るより高いイオン束があってもよく、給水からのイオン除去のためのエネルギー消費量は従って、より低い全体抵抗のために減少してもよい。本装置の動作は、より低い電圧でなされてもよくかつ/または電荷障壁を通るイオン束は、増加してもよいので、本装置におけるファラデー反応およびスケーリングのリスクは、下げられてもよい。本装置の安定性、効率および寿命は、それによって改善されてもよい。

[0027]

本発明はさらに、フロースルーキャパシタを作製する方法に関し、本方法は、

第1の電流コレクタを準備するステップと、

第1の電流コレクタ上に炭素を被覆するステップと、

炭素被覆した第1の電流コレクタ上に第2の電荷障壁を被覆するステップと、

アニオンまたはカチオンが第1の電荷障壁層を通って流れることを選択的に可能にする ために第2の電荷障壁と接触する第1の電荷障壁を準備するステップと、

水が炭素被覆した第1の電流コレクタに沿って流れることを可能にするために第1の電荷障壁と接触するスペーサを準備するステップと、

スペーサに接触して炭素被覆した第2の電流コレクタを準備するステップとを含む。

[0028]

炭素被覆した第1の電流コレクタ上に、第1の電荷障壁と接触する第2の電荷障壁を被覆することによって、第1の電荷障壁と第1の電流コレクタとの間の接触は、改善され、 それ故に第1の電荷障壁の機能を改善する。

[0029]

第1の電荷障壁は、第1および第2の電荷障壁間の接触を改善するために第2の電荷障壁に押し付けられてもよい。

[0030]

20

10

30

00

40

第2の電荷障壁層の1つの利点は、この層が、電極の炭素粒子間のスペースを埋めることによって第1の炭素被覆電流コレクタ(電極)を平坦にするまたは滑らかにすることができるということである。これは、電極と電荷障壁との間のより密着した接触につながることになる。

[0031]

第2の電荷障壁層を使用する別の利点は、炭素被覆電流コレクタと第1の電荷障壁との間のイオン伝導度の増加であることもある。この利点は、特に再生が、逆転電位において行われるとき、特に炭素被覆電流コレクタ(電極)の再生中に観察されることもある。

[0032]

抵抗の低下は、第1の炭素被覆電流コレクタの上部に第2の電荷障壁層を被覆することによってギャップを埋めることにより起こることもあり、それによって第2の電荷障壁層は、炭素電極と第1の電荷障壁層との間のイオンの伝導度を改善するのに役立つ。

[0033]

本発明の実施形態は、ほんの一例として付随する概略的図面を参照して述べられることになり、その図面では対応する参照記号は、対応する部分を示す。

【図面の簡単な説明】

[0034]

【図1a】従来技術によるイオン除去ステップ中の炭素被覆電流コレクタの帯電の概略図を与える図である。

【図1b】従来技術による逆転電位での電極再生ステップ中の炭素被覆電流コレクタの放電の概略図を与える図である。

【図1c】本発明によるイオンを除去するための装置の概略横断面を示す図である。

【図1d】本発明による逆転電位での電極再生ステップ中の炭素被覆電流コレクタの放電の概略図を与える図である。

【図2】FTCの典型的な再生および浄化サイクルを示す図である。

【図3】時間(日)の関数として浄化サイクルの終了中に測定されるセル電圧を示す図である。

【図4】1.0 L / min/m 2 スペーサ面積の流量におけるFTCおよび1.2 L / min/m 2 スペーサ面積において動作する被覆した第2の電荷障壁を有する他の3つのモジュールの典型的な再生および浄化サイクルを示す図である。

【図5】 tabel 4 (表4)によるFTCの再生および浄化サイクルを示す図である

【図6】table 5(表5)によるFTCの再生および浄化サイクルを示す図である

【発明を実施するための形態】

[0035]

図1cは、イオンを除去するための装置において炭素被覆電流コレクタ、スペーサおよび電荷障壁を有するスタックを概略的に示す。炭素被覆電流コレクタはまた、電極とも呼ばれ、それらは、動作中はアノード(イオン除去中は正に帯電される)としてまたはカソード(イオン除去中は負に帯電される)として機能することができる。炭素被覆した第1の電流コレクタ4および炭素被覆した第2の電流コレクタ6は、スペーサ8とともに積み重ねられる。膜として機能する第1の電荷障壁10は、炭素被覆した第1の電流コレクタ4の炭素上に被覆されてもよい。第2の電荷障壁12は、炭素被覆した第1の電流コレクタ4の炭素上に被覆されてもよい。第1の電流コレクタ4の比較的粗い炭素被覆は、被覆した第2の電荷障壁12によってこのようにして平坦にされてもよい。膜として機能する第3の電荷障壁14は、炭素被覆した第2の電流コレクタ6とスペーサ8との間に位置決めされてもよい。

[0036]

電荷障壁10および14は、例えば膜から突き出る、膜補強のための繊維マトリクスの繊維に起因する表面粗さを有することもある。膜および/または炭素被覆電流コレクタの

10

20

30

40

10

20

30

40

50

表面粗さは、数ミクロンから数十ミクロンに至るまでの程度であることもある。炭素被覆電流コレクタの粗さは主に、表面が、高密度に充填された炭素粒子で構成され、それによって炭素粒子が、炭素被覆電流コレクタの表面から突き出ることもあり、それが、表面粗さにつながるという事実によって決定される。

[0037]

炭素被覆した第1の電流コレクタ4上に第2の電荷障壁12を被覆することによって、 第1の電荷障壁層10と炭素被覆した第1の電流コレクタ4との間の接触は、改善され、 本装置の機能を最適化する。改善された接触はまた、第1の電荷障壁層を通って、電極に 入る(イオン除去中に)または電極から第1の電荷障壁を通る(電極再生中に)イオン束 の改善にもつながる。炭素被覆した第1の電流コレクタ4の平滑性または平坦性は、第2 の電荷障壁12が炭素被覆した第1の電流コレクタ4の炭素被覆上に被覆されることによ って改善される。平坦性または平滑性を改善することによって、第1および第2の電荷障 壁10、12間の、それ故に炭素被覆した第1の電流コレクタ4との接触が、改善される 。これによって、炭素被覆電流コレクタと第1の電荷障壁との間の界面における抵抗は、 減少させられてもよい。また電荷障壁を通るより高いイオン束があってもよく、給水から のイオン除去のためのエネルギー消費量は従って、より低い全体抵抗のために減らすこと ができる。本装置の動作は、より低い電圧において行われてもよくかつ/または電荷障壁 を通るイオン束は、増やすことができるので、本装置におけるファラデー反応およびスケ ーリングのリスクは、下げることができる。本装置の安定性、効率および寿命は、それに よって改善することができる。ファラデー反応は、電圧が、あまりにも高くなり、それに よって電子が、化学反応、例えば水の酸化または還元によって電極から溶液中に移送され るときに起こる。ファラデー反応は、イオンを除去するための装置の酸化につながること もある。

[0038]

イオン除去中は、イオンを有する水が、スペーサ 8 を通って流れていることもある間に、正の電圧が、炭素被覆した第 1 の電流コレクタ 4 に印加されてもよく、負の電圧が、炭素被覆した第 2 の電流コレクタ 6 に印加されてもよい。第 1 の電荷障壁 1 0 は、アニオンの選択的輸送を可能にすることができ、アニオンは、正の電極(アノード)の電荷によって引き付けられて、またアニオンを選択的に輸送もする第 2 の電荷障壁層の透過選択性は、第 1 の電荷障壁層の透過選択性より低くてもよい。また、第 2 の電荷障壁層の抵抗は、第 1 の電荷障壁層のそれより低くてもよい。また、第 2 の電荷障壁層の抵抗は、第 1 の電荷障壁層のそれより低くてもよい。被覆した第 2 の電荷障壁層の厚さは、 2 0 0 μ mよりも小さく、より好ましくは 2 μ mよりも大きい厚さを有してもよい。第 1 の電荷障壁層の機能は、アニオンの輸送を選択的に可能にすることである。 されらのアニオンは、炭素被覆した第 1 の電流コレクタ 4 の炭素に蓄えられる。しかしながら、いくらかのアニオンはまた、第 1 の電荷障壁 1 0 および / または第 2 の電荷障壁 1 2 に蓄えられることもある。

[0039]

もしそれ以上のアニオンが、炭素被覆した第1の電流コレクタ4の炭素、第1の電荷障壁10および / または第2の電荷障壁12に吸着できないならば、本装置は、それ以上のアニオンを蓄えることができず、次のステップとして、イオン放出ステップが、正の電圧を第1の電流コレクタ4から低減することによってまたは炭素被覆した第1の電流コレクタ6の電圧を印加することによって極性を逆転さえさせることによって次に来ることになる。アニオンは、その後に第2および第1の電荷障壁を通ってスペーサに戻るように流れることになり、本装置から外へ追い出されることになる。同様に、カチオンは、イオン除去ステップ中に電極のら除去されてもよい。これらのイオンは次いで、また本装置から追い出されもする。このようにして、イオン除去ステップ中に水からイオンを除去し、電極再生ステ

10

20

30

40

50

ップ中に、追い出される廃水の流れにイオンを集結させることが可能である。

[0040]

第1および第2の電荷障壁10、12は、アニオンが上記の例でのように第1および第2の電荷障壁層を選択的に通り抜けることを可能にするために、両方とも正に帯電されてもよい。正の帯電により、正のイオン交換基が、第1および第2の電荷障壁層に提供され、それらが、同じ電荷を有するので、カチオンを阻止しながらアニオンがその層を通り抜けることを可能にするということが、意味される。

[0041]

第1および第2の電荷障壁層10、12はまた、例えばカチオンが第1および第2の電荷障壁層を通り抜けることを可能にするために両方とも負に帯電されてもよい。この例では、炭素被覆した第1の電流コレクタ4は、スペーサ8を通って流れる水からイオンを除去するために負に帯電させる必要があることもある。

[0042]

第2の電荷障壁層12はまた、両性イオン性であってもよく、それは、この層が、アニオンおよびカチオン基の両方を含有することを意味する。第2の電荷障壁層のアニオンおよびカチオン基は、第1の電荷障壁層を通るイオンの輸送に役立つこともある。

[0043]

第1および/または第3の電荷障壁は、10から400、好ましくは20から200、 より好ましくは30から150ミクロン厚の間であってもよい。この厚さを用いると、第 1 および / または第 3 の電荷障壁は、給水の流れの水(本装置に入る水)のイオンにとっ て十分に選択的とすることができる。負および正に帯電した電荷障壁層は、異なる供給者 から得られてもよい。よく知られた材料は、Selemion膜-旭硝子株式会社(日本)、Aciplex膜 - 旭化成ケミカルズ株式会社(日本)、Fumasep膜 - FuM A-Tech GmbH(ドイツ)、FujiFilm膜-富士フィルム株式会社(日本)、ARおよびCRシリーズ膜・Ionics Inc.(米国)、Ralex膜・Me S . A . (チェコ共和国)、Neosepta膜・株式会社アストム(日本)、E xcellion(商標) I-100/I-200膜-SnowPure LLC(米 国)、不均質膜および均質膜 - Qianqiu Group Co Ltd.(中国)、 不均質膜および均質膜 - Shandong Tianwei Membrane Tec hnology Co., Ltd.(中国)、PC-SA/HD、PC-SK、PC-SA、PC 100D、PC 200D、PC Acid 60およびPC Acid 100-PCA GmbH(ドイツ)、CMI-7000およびAMI-7001-Me mbranes international Inc.(米国)、Anion膜R1-PA、Cation膜(CEM CDI) - 富士フィルムである。

[0044]

第 1 および / または第 3 の電荷障壁は、補強のための繊維構造を備えてもよく、それによって第 1 および / または第 3 の電荷障壁の取り扱いおよび / または組み立てを改善する

[0045]

第3の電荷障壁はまた、炭素被覆した第2の電流コレクタ上に被覆されてもよい。同様に、第1の電荷障壁はまた、第2の電荷障壁層上に被覆されてもよい。

[0046]

第2の電荷障壁12の厚さは、第1の電流コレクタ4上に被覆された炭素の粗さに依存することもある。もし第1の炭素被覆電流コレクタ4が、非常に粗いならば、第2の電荷障壁12は、第1の電流コレクタの表面を平坦にし、炭素被覆した第1の電流コレクタと第1の電荷障壁との間のギャップを埋めるためにより厚くてもよい。またその厚さは、第2の電荷障壁層12の表面を炭素被覆した第1の電流コレクタ4よりも平坦にするために、炭素被覆電流コレクタ4の表面にわたって変動してもよい。

[0047]

図 1 d は、逆転電位での電極再生ステップ中の本発明による炭素被覆電流コレクタの放

電の概略図を与える。逆転電位での電極再生中に、電極5は、今では負に帯電され、反対の電荷は従って、主にカチオン7から成る。これらのカチオンは、炭素細孔から除去され、炭素・水界面に蓄積される。結果として、カチオンは、電極に入ることができず、一方アニオンは、再生中に電極スペースから除去されるので、炭素細孔内の塩濃度は、非常に低くなる。この低い塩濃度はしかしながら、第2の電荷障壁層が、第1の電荷障壁層3と伝導度を増加させる電荷を有する第1の炭素被覆電流コレクタ5との間に提供されるので、再生中の抵抗の増加につながらない。

[0048]

第2の電荷障壁12の被覆は、次の例に従って得られてもよい。

【実施例1】

[0049]

アノードでの用途に適しているポリエピクロロヒドリンの第2の電荷障壁層 - 第1の電荷障壁としてはFujiFilm膜

ポリエピクロロヒドリン(PECH)層は、DMAc(CAS 127-19-5)中のポリエピクロロヒドリン(CAS 24969-06-0)15%溶液、DMAc中のポリアクリロニトリル(CAS 25014-41-9)12%溶液、DMAc中の1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(CAS番号280-57-9)15%溶液から用意された。すべての成分は、均一な溶液を得るために30分の間混合された。質量比PECH(DMAc中の15%溶液):ポリアクリロニトリル(DMAc中の12%溶液):1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(DMAc中の15%溶液)は、1:1.1:1.52(体積比)である。その後、混合物は、70 に至るまで加熱され、溶液が混濁するまで30時間の間混合された。この時間の後、溶液は、冷却され、アノードを作るために炭素被覆電流コレクタ4上に被覆するための第2の電荷障壁12として塗布される準備ができた。

【実施例2】

[0050]

アノードでの用途に適しているポリ(4・ビニルピリジンスチレン共重合体)の第2の電荷障壁層・第1の電荷障壁としてはFujiFilm膜

ポリ(4 - ビニルピリジンスチレン共重合体)(VP)層は、DMAc(CAS 127-19-5)中のポリ-4-ビニルピリジンスチレン共重合体15.00%溶液および DMAc中のポリアクリロニトリル(CAS 25014-41-9)12%溶液から用意された。両方の成分は、均一な溶液を得るために30分の間混合された。質量比ポリ-4-ビニルピリジンスチレン共重合体(DMAc中の15%溶液):ポリアクリロニトリル(DMAc中の12%溶液):1-ブロモペンタン(100%純粋)は、1:0.38:0.11(体積比)である。

[0051]

その後、混合物は、90 に至るまで加熱され、溶液が褐色に達するまで30時間の間混合された。この時間の後、溶液は、冷却され、それは、アノードを作るために電荷障壁層12として塗布される準備ができた。

【実施例3】

[0052]

カソードでの第2の電荷障壁層としての用途に適しているスルホン化ポリエーテルエーテルケトン - 第1の電荷障壁としてはFujiFilm膜

スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)層は、硫酸(最小95%)(CAS 7664-93-9)に一晩中溶解されたポリエーテルエーテルケトンから用意された。PEEK:硫酸(95%)の質量比は、1:20である。

[0053]

混合物は、10時間の間連続してかき混ぜられ、50 に至るまで加熱された。この時間の後、溶液は、冷却され、pHが安定するまで純水で5回洗い流された(逆浸透)。膨張したポリマーは、乾燥され、DMAc(CAS 127-19-5)に溶解され、それ

10

20

30

40

は、カソードを作るために炭素被覆電流コレクタ上に被覆される準備ができた。

[0054]

電荷障壁層のポリエピクロロヒドリン(PECH)、ポリ(4-ビニルピリジンスチレ ン共重合体)(VP)およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)は、 炭素被覆電流コレクタの上部にブレード法によって被覆された。被覆の後、その層は、オ ーブン内で1時間の間100 で乾燥された。第1の炭素被覆電流コレクタ4の炭素上に 被覆された第2の電荷障壁12の目視検査は、炭素被覆電流コレクタの粗さが、その上部 に第2の電荷障壁層12を適用することによって減少することを示す。

[0055]

FTCスタックは、PVCから作られた2つの端板の間に挟まれる18~20の繰り返 しセルから成る。各セルは、炭素(厚さ = 250μm)で被覆されたグラファイト電流 コレクタ (= 2 5 0 μ m)、富士フィルムによって作製されたアニオン電荷障壁 A C B (= 2 0 0 μm) R 1 - P A およびカチオン電荷障壁 C C B (= 1 3 0 μm) 膜 (C EM CDI)ならびに織ったスペーサ(= 1 1 5 μm)から成る。

[0056]

炭素被覆電流コレクタは、アノードまたはカソードのいずれかとしての役割を果たすこ とができ、それによって浄化中にカチオンは、カソードへ移動し、アニオンは、アノード へ移動する。FTCスタック中の全電極面積は、約1m²である。FTCスタックを通る 水の流れは、 $1 L / min / m^2$ スペーサ面積に設定された。 $5 5 0 \mu S / c m の伝導度$ を有する水道水が、使用された。すべてのスタック構成要素は、2.5barで圧縮され た。

[0057]

炭素被覆した第1の電流コレクタ4上の第2の電荷障壁12は、table 1(表1)に従って作られた。

[0058]

【表1】

Table 1. FTC スタック構成要素

モジュール	・コード	ACB	アノード上に被覆 された第2の電荷 障壁	ССВ	カソード上に被覆 された第2の電荷 障壁	セル
1	PECH	Fuji	ポリエピクロロヒ ドリン	Fuji	無し	54
2	VP	Fuji	ポリ(4-ビニルピリ ジンスチレン共重 合体)	Fuji	無し	54
3	SPEEK	Fuji	無し	Fuji	スルホン化ポリエ ーテルエーテルケ トン	60
4	基準	Fuji	無し	Fuji	無し	54

[0059]

このようにして得られたFTCスタックは、table 2 (表2)の試験条件に従っ て試験された。

[0060]

10

20

0

【表2】

Table 2. 試験条件

試験条件	
水	水道水 515 μ S/cm
イオン除去	70%
電流	54 セル-12.0A 廃棄および 8.0A 浄化
电测	60 セル-13.4A 廃棄および 8.9A 浄化
サイクル長	80s 廃棄-120s 浄化
流量	1.0L/min/m ²
電圧制限	1.2V 廃棄;1.8V 純水

10

20

30

[0061]

図2は、上記の仕様によるFTCの再生および浄化サイクルを示す。時間T(s)に対する電圧(V)が、描かれる。最初の80秒(Reg.)中に、システムは、吸着された塩から再生し、この時間の後、電極の極性は、逆転され、システムは、浄化(Pur.)を始める(供給チャンネルからイオンを除去する)。定電流条件が、そのサイクル中に適用され、2つの電流コレクタ間の電圧であるセル電圧が、測定された。定電流条件でのセル電圧は、システム抵抗に比例し、それは、第2の電荷障壁のないスタックについて最も高い。カソード(SPEEK)として炭素被覆した第1の電流コレクタ4上に被覆された第2の電荷障壁12を有するスタックは、基準よりも良好に機能する。しかしながら、最も低いセル電圧は、アノードとして機能する第1の電流コレクタ4上に被覆されたVPおよびPECHの第2の電荷障壁12を有する。これらの結果は、第1の電流コレクタ上への被覆電荷障壁12の適用が、セル電圧を低減し、それが、低エネルギー消費量およびまたファラデー反応のより低いリスクにも変わることを示す。

[0062]

図3は、時間T(日)の関数として浄化サイクルの終了中に測定されたセル電圧を示す。このパラメータは、FTCモジュールの長期的な安定性を示す。電圧の傾きから、モジュール寿命が、計算されてもよく、基準モジュールについて、寿命は、約80日に等しく、一方ポリ(4・ビニルピリジンスチレン共重合体)VPおよびポリエピクロロヒドリンPECHの第2の電荷障壁12を有するモジュールについて、モジュール寿命は、それぞれ約620日および215日である。その上、エネルギー消費量は、直線下(underthe line)の面積に比例し、それは、被覆した第2の電荷障壁の適用が、全体のエネルギー消費量を低減することを明瞭に示す。

[0063]

低いセル電圧は、モジュールを通るより高い電流を有することによってより高いイオン束を使用して同じレベル、すなわち 70%の除去で流量を増加させる機会を提供する。図 4 では、基準モジュールが、 1.0 L / m i n / m 2 スペーサ面積の流量で動作し、被覆した第 2 の電荷障壁を有する他の 3 つのモジュールが、 1.2 L / m i n / m 2 スペーサ面積において動作することが、分かる。 20%高い流れで動作するモジュールについてのセル電圧(V) は、秒単位で同じ時間 T における基準モジュールと比較して同じレベルであるかまたはさらにより低い。これらの結果は、FTC スタックの性能が、セル電圧のどんな増加もなしに 20% だけ増加できることを示す。

40

50

[0064]

例にあるように、第1および第2の電荷障壁層は、異なる材料を含んでもよい。第1の電流コレクタは、アノードとして機能することができ、両方とも正に帯電された障壁層である第1および第2の電荷障壁層を提供されてもよい(詳細については例VPおよびPECHを参照)。

[0065]

第1の電流コレクタは、カソードとして機能することもでき、両方とも負に帯電された

障壁である第1および第2の電荷障壁層を提供されてもよい(詳細については例SPEEKを参照)。

[0066]

我々はまた、VPまたはPECHの第2の被覆電荷障壁をSPEEKによる第4の電荷障壁層で被覆された第2の炭素被覆電流コレクタと組み合わせることもできる。

【実施例4】

[0067]

アノードでの用途に適しているポリ(4-ビニルピリジンスチレン共重合体)の第2の電荷障壁、-第1の電荷障壁としてはPCA膜

ポリ(4・ビニルピリジンスチレン共重合体)の電荷障壁は、研究室においてブレード被覆された(100μm濡れ膜厚)。被覆溶液は、実施例 2 に従って用意された。電極は、1時間の間 1 0 0 で乾燥され、乾燥層厚さは、約12μmであった。炭素の上部の被覆電荷障壁層を乾燥した後、電極は、水道水の中で12時間の間調整された。アノードに電荷障壁層を有し、20セルを用いたFTCモジュール(コードPCA+VP)が、構築され、データは、システム平衡を確保するために3日目の後に測定された。基準モジュールは、どんな導電層もなしに構築された(コードPCA)。

[0068]

Table 3 (表3)には、スタック構成要素が、記載されている。

[0069]

FTCスタックは、PVCから作られた 2 つの端板の間に挟まれる 2 0 の繰り返しセル から成る。各セルは、炭素(厚さ = 2 5 0 μm)で被覆されたグラファイト電流コレクタ(= 2 5 0 μm)、PCA GmbH(ドイツ)によって作製されたアニオン電荷障壁 ACB(2 2 0 μm) PCA強化イオン交換膜およびカチオン電荷障壁 CCB(3 0 μm) PCA膜(PCA標準イオン交換膜・非強化)ならびに織ったスペーサ(= 1 1 5 μm)から成る。

[0070]

【表3】

Table 3. FTC スタック構成要素

モジュール	コード	ACB	アノード上に被覆 された第 2の 電荷 障壁	ССВ	カソード上に被覆 された第 2の 電荷 障壁	セル
1	PCA + VP	PCA 強化	ポリ(4-ビニルピリ ジンスチレン共重 合体)	PCA 標準 非強化	無し	20
2	PCA	PCA 強化	無し	PCA 標準 非強化	無し	20

[0071]

Table 4(表4)には、試験の試験条件が、提示されている。

[0072]

40

【表4】

Table 4. 試験条件

試験条件	
 水	水道水 530 <i>μ</i> S/cm
イオン除去	70%
電流	20 セル-4.59A 廃棄および 3.06A 浄化
サイクル長	80s 廃棄-120s 浄化
流量	1.0L/min/m ²
電圧制限	1.2V 廃棄;1.2V 純水

10

20

30

40

[0073]

図5は、上記の仕様によるFTCの再生および浄化サイクルを示す。時間T(s)に対する電圧(V)が、描かれる。最初の80秒(Reg.)中に、システムは、吸着された塩から再生し、この時間の後、電極の極性は、逆転され、システムは、浄化(Pur.)を始める(供給チャンネルからイオンを除去する)。定電流条件が、そのサイクル中に適用され、2つの電流コレクタ間の電圧であるセル電圧が、測定された。定電流条件でのセル電圧は、システム抵抗に比例し、それは、電荷障壁のないスタック(コードPCA)について最も高い。アノードとして第1の電流コレクタ4上に被覆された第2の電荷障壁12を有するスタック(コードPCA + VP)は、基準よりも良好に機能する。これらの結果は、第1の電流コレクタ上への被覆電荷障壁12の適用が、セル電圧を低減し、それが、より低いエネルギー消費量およびまたファラデー反応のより低いリスクにも変わることを示す。

【実施例5】

[0074]

ポリエピクロロヒドリンの第2の電荷障壁層は、アノードでの応用に適しており、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの第2の電荷障壁層は、カソードでの応用に適しており - 第1の電荷障壁としてはSnowPure Excellion(商標)膜

ポリエピクロロヒドリンの電荷障壁は、研究室においてブレード被覆された(100μ m塗布厚さ)。被覆溶液は、実施例1に従って調製された。電極は、1時間の間100 で乾燥され、乾燥層の厚さは、約12μmであった。炭素の上部への被覆電荷障壁層を乾燥した後、電極は、水道水の中で12時間の間調整された。スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの第2の電荷障壁は、研究室においてブレード被覆された(50μm塗布厚さ)。被覆溶液は、実施例3に従って調製された。電極は、1時間の間100 で乾燥され、乾燥層厚さは、約10μmであった。炭素の上部への被覆電荷障壁層を乾燥した後、電極は、水道水の中で12時間の間調整された。

[0075]

F T C スタックは、P V C から作られた 2 つの端板の間に挟まれる 1 6 の繰り返しセルから成る。各セルは、炭素(厚さ = 2 5 0 μ m)で被覆されたグラファイト電流コレクタ(= 2 5 0 μ m)、S n o w P u r e(米国)によって作製されたアニオン電荷障壁 A C B (3 5 0 μ m 乾燥)S n o w P u r e E x c e l l i o n (商標)I - 2 0 0 およびカチオン電荷障壁 C C B (3 5 0 μ m 乾燥)S n o w P u r e E x c e l l i o n (商標)I - 1 0 0 ならびに織ったスペーサ(= 1 1 5 μ m)から成る。両方の S n o w P u r e 膜は、強化されている。電荷障壁を有し、1 6 セルを用いた F T C モジュール(コード S n o w P u r e + P E C H + S P E E K)が、構築され、データは、システム平衡を確保するために 3 日目の後に測定された。基準モジュールは、電荷障壁層なしで構築された(コード S n o w P u r e)。

[0076]

Table 5(表5)には、FTCスタック構成要素が、記載されている。

[0077]

【表5】

モジュール	コード	ACB	アノード上に 被覆された第 2 の電荷障壁	ССВ	カソード上に被 覆された第 2 の 電荷障壁	セル
1	SnowPure + PECH + SPEEK	SnowPure Excellion MI-200	ポリエピクロ ロヒドリン	Snowpure Excellion MI-100	スルホン化ポリ エーテルエーテ ルケトン	16
2	SnowPure	SnowPure Excellion MI-200	無し	Snowpure Excellion MI-100	無し	16

10

[0078]

Table 6(表6)には、試験の試験条件が、提示されている。

[0079]

【表6】

試験条件	
水	水道水 530 <i>μ</i> S/cm
イオン除去	70%
電流	16 セル-4.49A 廃棄および 2.99A 浄化
サイクル長	80s 廃棄-120s 浄化
流量	1.2L/min/m ²
電圧制限	1.7V 廃棄;1.7V 純水

20

30

[0800]

図6は、table 5 (表5)によるFTCの再生および浄化サイクルを示す。時間T(s)に対する電圧(V)が、描かれる。最初の80秒(Reg.)中に、システムは、吸着された塩から再生し、この時間の後、電極の極性は、逆転され、システムは、浄化(Pur.)を始める(供給チャンネルからイオンを除去する)。定電流条件が、そのサイクル中に適用され、2つの電流コレクタ間の電圧であるセル電圧が、測定された。定電流条件でのセル電圧は、システム抵抗に比例し、それは、電荷障壁のないスタック(コードSnow Pure)について最も高い。アノードとして炭素被覆した第1の電流コレクタ4上に被覆された第2の電荷障壁(ポリエピクロロヒドリン)12を有し、第2の電荷障壁(スルホン化ポリエーテルエーテルケトン)を有するスタック(コードSnow Pure+PECH+SPEEK)は、基準よりも良好に機能する。これらの結果は、アノードおよびカソードへの炭素被覆した第1の電流コレクタ上の被覆電荷障壁12の適用が、セル電圧を低減し、それが、より低いエネルギー消費量およびまたファラデー反応のより低いリスクにも変わることを示す。

[0081]

40

本発明の具体的な実施形態が、上で述べられたが、本発明は、述べられたのとは別の方法で実践されてもよいことが、理解されるであろう。本発明は、限定せずに説明に役立つことを意図されている。それ故に、変更が、以下で提示される請求項の範囲から逸脱することなく、述べられたような本発明になされてもよいことが、当業者には明らかであろう

【符号の説明】

[0082]

- 1 アニオン
- 3 膜、第1の電荷障壁層
- 4 炭素被覆した第1の電流コレクタ

- 5 電極、炭素被覆した第1の電流コレクタ
- 6 炭素被覆した第2の電流コレクタ
- 7 カチオン
- 8 スペーサ
- 10 第1の電荷障壁
- 12 第2の電荷障壁
- 14 第3の電荷障壁

Fig.1a

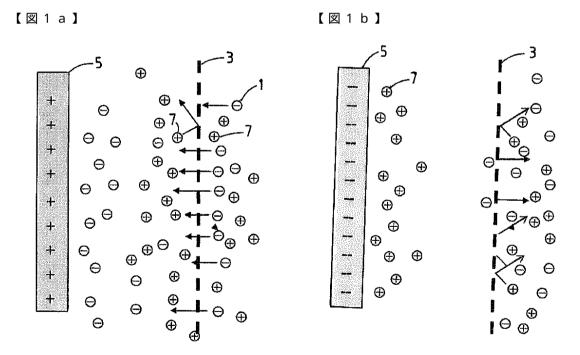


Fig.1b

【図1c】

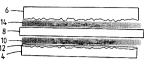


Fig.1c

【図1d】

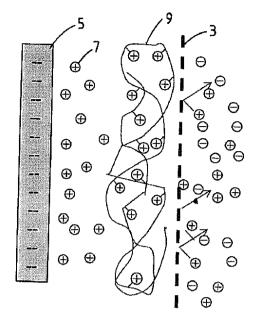
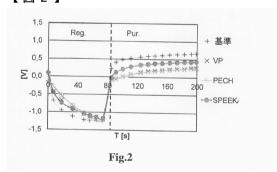
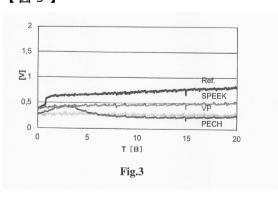


Fig.1d

【図2】



【図3】



【図4】

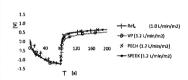
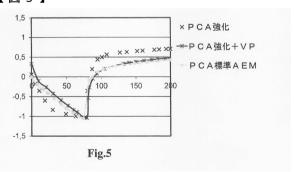


Fig.4

【図5】



【図6】

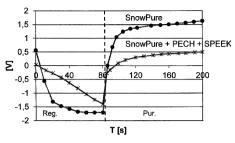


Fig.6

フロントページの続き

(72)発明者 ピョートル・エドワルト・ドルゴレツキポーランド・ペエル - 80 - 296・グダニスク・ナ・ブズグジュ・1ア

(72)発明者 ハンク・ロベルト・ラインハウト オランダ・エンエル - 2 2 4 1・フェーゼット・ワッセナー・クロッカスストラート・4 2

審査官 富永 正史

 (56)参考文献
 特開2011-041940(JP,A)

 特表2010-513018(JP,A)

 国際公開第2012/129532(WO,A1)

 国際公開第2014/042077(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 2 F 1 / 4 6 - 1 / 4 8 H 0 1 G 1 1 / 0 0