

助成番号 9917

## 電気透析用新規フィリング型イオン交換膜の開発

助成研究者：中尾 真一（東京大学 化学システム工学専攻）

共同研究者：山口 猛央（東京大学 化学システム工学専攻）

電気透析法による製塩技術は、イオン交換膜の性能に依存する。特に、陰イオンおよび陽イオン交換膜のイオン交換容量、解離率が大きければイオン伝導性が高くなり、効率的な電気透析が行える。イオン交換膜中でのイオン交換基量を多くすれば膜中含水率が極端に高くなるため、膜が膨潤し機械的に弱いゲルとなってしまう。通常は架橋法などで膨潤を抑制することになるが、過度の架橋は高分子鎖の運動性を抑制してしまい却ってイオン伝導性を低くしてしまう。本研究では細孔フィリング型イオン交換膜を提案し、プラズマグラフト重合法により開発した。多孔性基材の細孔中にイオン交換ポリマーを埋め込む。イオン伝導性は埋め込んだイオン交換ポリマーにより示し、機械的な形状維持、埋め込んだポリマーの膨潤抑制は多孔基材のマトリックスにより行う。さらに、充填する高分子は直鎖であり高い運動性が保持され、細孔表面と化学結合しているため経時的にも安定である。溶媒耐性の高いテフロンを多孔マトリックスとして用い、充填ポリマーとしては弱酸性のアクリル酸およびアクリル酸と強酸であるアリルスルホン酸の共重合鎖を用いた。膜の構造評価、イオン交換容量、イオン伝導性を評価した。



## 5

助成番号 9917

## 電気透析用新規フィリング型イオン交換膜の開発

助成研究者：中尾 真一 (東京大学 化学システム工学専攻)

共同研究者：山口 猛央 (東京大学 化学システム工学専攻)

## 1. 緒言

電気透析法による製塩技術は、イオン交換膜の性能に依存する。特に、陰イオンおよび陽イオン交換膜のイオン交換容量、解離率が大きければイオン伝導性が高くなり、効率的な電気透析が行える。イオン交換膜中でのイオン交換基量を多くすれば膜中含水率が極端に高くなるため、膜が膨潤し機械的に弱いゲルとなってしまう。通常は架橋法などで膨潤を抑制することになるが、過度の架橋は高分子鎖の運動性を抑制してしまい却ってイオン伝導性を低くしてしまう。

我々は新しい概念により、溶媒分離において問題となる膨潤を抑制できるフィリング重合膜を提案し、開発に成功してきた。この膜は溶媒耐性の高い多孔性基材の細孔中に別のポリマーを埋めた構造を持ち、充填ポリマーの溶解性により選択性を発現し、多孔基材のマトリックスにより充填ポリマーの膨潤を抑えることができる。この考えおよび技術は、電気透析用イオン交換膜開発に応用できる。図1にフィリングイオン交換膜の概念図を示す。多孔性基材の細孔中にイオン交換ポリマーを埋め込む。イオン伝導性は埋め込んだイオン交換ポリマーにより示し、機械的な形状維持、埋め込んだポリマーの膨潤抑制は多孔基材のマトリックスにより行う。さらに、充填する高分子は直鎖であり高い運動性が保持され、細孔表面と化学結合しているため経時的にも安定である。これより電気透析用イオン交換膜に要求される高いイオン伝導性、機械的強度を併せ持つ膜が開発できる。この膜は我々が開発したプラズマグラフトフィリング重合法により作成できる。

本研究では、溶媒耐性の高いテフロンを多孔マトリックスとして用い、充填ポリマーとしては弱酸性のアクリル酸およびアクリル酸と強酸であるアリルスルホン酸の共重合鎖を用いた。

## 2. 実験

### (1) 製膜

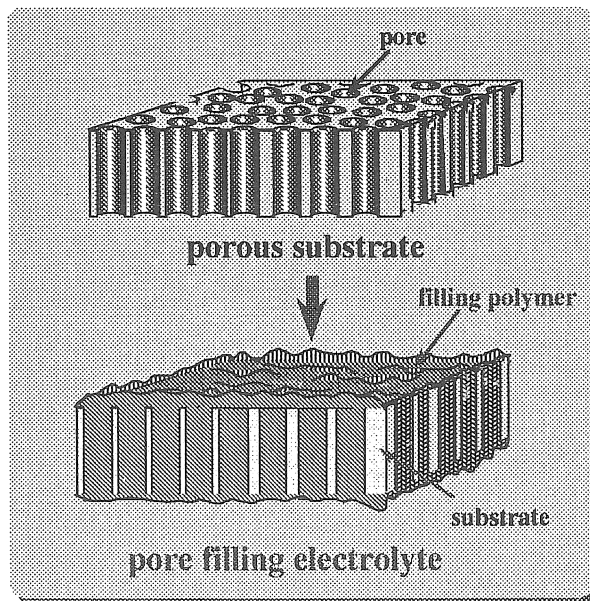


図 1. 細孔フィリング型イオン交換膜の概念図

基材として多孔性 PTFE 膜 (日東電工製、平膜、厚さ 70  $\mu\text{m}$ 、孔径 50 nm) を主に用いた。また、細孔径の異なる PTFE 膜 (孔径 200nm、1000nm) も基材として用いた。プラズマグラフトフィリング重合法の概念を図 2 に示す。基材にプラズマを照射し活性点を生成させ、その後モノマー溶液と液相で接触させ、重合反応を行った。プラズマ照射条件は Ar 雰囲気下で 10 Pa、照射電力 10-70 W、照射時間 60 秒で行った。反応時間は 1-24 時間、重合温度は 30-60  $^{\circ}\text{C}$ 、溶媒として水を用いた。一部の実験には溶媒に界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DDS)を混ぜ、表面張力を下げることによりテフロン細孔内へのモノマー溶液の進入を促進させた。

重合モノマーとしては強酸基を有するアリルスルホン酸ナトリウム(SAS)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  および弱酸であるアクリル酸の共重合を行った。強酸基の導入量が多ければ高いプロトン伝導率が期待される。塩としては塩化ナトリウムおよび塩化リチウムを用いた。また、構造解析には表 1 に示すポリオレフィン基材および N-iso-propylacrylamide (NIPAM) もあわせて用いた。

表 1. 用いた多孔性基材の構造

基材名称	製造会社	細孔径 [ $\mu\text{m}$ ]	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	空孔率 [%]
PTFE	日東電工	0.05, 0.2, 1	70-80	60
HDPE1	東燃化学	分画 20 万 (約 0.02)	15	40
HDPE2	旭化成	0.3 - 0.5	110	66
PP	セルガード	0.25 x 0.075	25	45

## (2) 構造解析

マッピング FT-IR 法を用い、膜断面方向のグラフト重合相分布を測定した。アパーチャーサイズを  $10 \times 50 \mu\text{m}^2$  とし、数十  $\mu\text{m}$  の間隔で膜断面方向に分析した。

## (3) イオン交換容量

イオンクロマトグラフィーによる S の定量と、 $0.01[\text{mol}/\text{dm}^3]$  水酸化カリウムによる中和滴定によって、得られた膜のスルホン酸基のイオン交換容量を求めた。

## (4) インピーダンス測定

作製した膜表面を白金によりスパッタリング処理した。スパッタ処理した膜を水中で膨潤させた後、ステンレス箔電極に挟み、インピーダンス測定を行った。水蒸気を試料へ導入し、Cole-Cole Plot が安定するまで測定を繰り返した。また、膜を水素型からリチウムまたはナトリウム型へイオン交換した後に、同様の測定を行った。

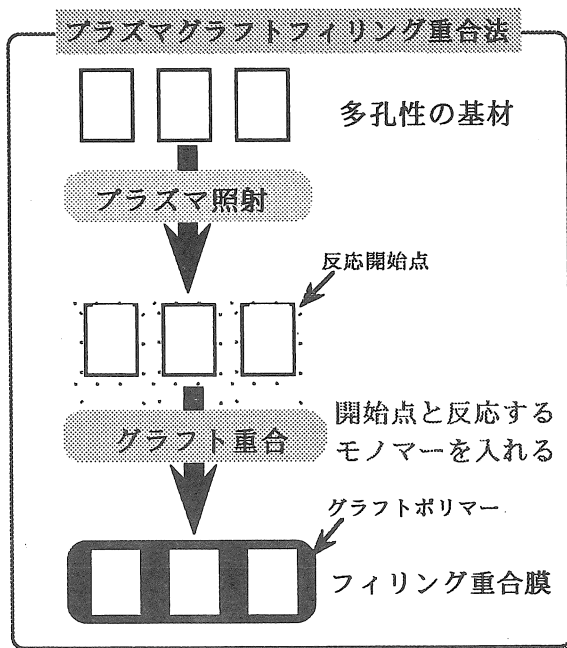


図 2. プラズマグラフトフィリング重合法の概念図

### 3. 結果及び考察

#### (1) 電解質膜作製

プラズマグラフトフィリング重合法を用い、予備実験として強酸基を有するホスホン酸モノマーおよびスルホン酸モノマーとアクリル酸の共重合を行った。強酸基としてアリルスルホン酸モノマー(SAS)を用いたときに高い重合速度が得られたため、以降は SAS とアクリル酸の共重合を検討した。得られた膜の FT-IR スペクトルを図 3 に示す。1050  $\text{cm}^{-1}$  にスルホン酸に固有のピークが、1710  $\text{cm}^{-1}$  にアクリル酸に固有のピークが現れる。1180  $\text{cm}^{-1}$  には基材である PTFE に固有のピークがある。これらより、PTFE 基材に SAS およびアクリル酸が共重合したことが確認できる。

強酸モノマーを重合するとき、モノマーやポリマー鎖の先端の解離基は電離している。そのため、これらの中で電荷間反発が起こり、重合反応は妨げられる。モノマー液に塩を添加すると、電離した負電荷の周囲にカチオンが集まり、負電荷を緩和する。これによって電荷間反発が抑えられ、強酸モノ

マーの重合性が増すと考えられる。

速度論的塩効果として以下の式が提案されている。

$$\log k = \log k^{\circ} + 2A \cdot z_A \cdot z_B \cdot I^{1/2}$$

k:速度定数、 $k^{\circ}$ :活量係数 1 のときの速度定数、A:溶媒の比誘電率と温度に依存する定数、z:反応する物質の電荷 (+はカチオン、-はアニオン)、

I:溶液のイオン強度

$$( I = 1/2(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) )$$

m:イオンの重量モル濃度

$z_A \cdot z_B$  はともに -1 であり、溶液中のイオン濃度が高いほどイオン強度が増加し、速度定数は増加する。

添加した塩の濃度と重合量の関係を図 4 に示す。モノマー液中の塩濃度が大きいとき重合量が大きくなる。これは、ポリマー鎖と塩のアニオンが錯体を生じ、モノマーの電子不足の二重結合と反応しやすくなったためと考えられる<sup>り</sup>。また、図 5 に、添加した塩の濃度と FT-IR ピーク高さ比の関係を示す。モノマー液中の塩濃度が高いときにこの値は大きくなっている。上記の塩による解離基電荷に対する遮蔽効果により、モノマーがポリマー鎖に接近し安くなり、反応率、反応速度が大きくなったと考えられる。

図 6 に示すように、イオンクロマトグラフィーの結果でも、モノマー液中の塩濃度が高いほど膜中の S の重量パーセントが大きく、FT-IR の結果が支持されている。

## (2) イオン交換容量

重合量や FT-IR ピーク高さ比が良好な(全て 0.14 以上)いくつかの膜について、中和滴定によって得られたスルホン酸基のイオン交換容量を表 2 に示す。膜を入れて測定した中和曲線を図 7 に示す。水酸化カリウムの添加量に対して、pH 変化を測定した。膜中に固定された強酸であるスルホン酸基の存在により、pH 変化が抑えられる。この pH 変化があまり起こらない KOH 量とスルホン酸基量は対応していると考えられる。スルホン酸基が 0.4-0.5meq/g-TP の膜の開発に成功した。また、それ以外は弱酸であるアクリル酸からな

るグラフト鎖が PTFE 細孔内で成長していることになる。

なお、滴定の結果は、元素分析の結果によるスルホン酸基の容量とほぼ一致していた。

表 2. 膜中のスルホン酸基のイオン交換容量  
 ([meq/g-TP]は膜 1 g 当たりのスルホン酸基の量)

No.	モノマーの SAS 濃度 [wt%]	モノマーの AA 濃度 [wt%]	単位面積当た り重合量 [mg/cm <sup>2</sup> ]	細孔 径[ $\mu$ m]	スルホン酸基の 交換容量 [meq/g-TP]
1	14.9	7.6	8.01	0.05	0.43 - 0.49
2	7.5	7.5	3.05	1.0	0.23 - 0.26
3	15	7.5	2.89	0.05	0.17 - 0.21
4	7.6	7.5	6.42	0.2	0.19 - 0.21
5	17.8	4.0	1.54	0.05	0.18 - 0.20

### (3) 電解質膜の構造評価

イオン交換膜として使用するには表面近傍だけでなく内部にまでポリマーが均一に充填している必要がある。透過法によるマッピング FT-IR 測定を行った。プラズマ出力を変化させて重合した膜において、IR-Mapping の結果を図 8 に示す。グラフト重合相であるアクリル酸およびテフロン基材それぞれに由来するピークの比はグラフト重合量を表す。プラズマ出力が 10W では NIPAM とポリエチレン基材の場合と同様に細孔内への重合は確認されず、重合は表面のみであった。プラズマ照射電力を 30W にすると、図に示すように基材内部まで均一に重合した部分が確認できた。プラズマ出力を上昇させることで電子が強く加速されて気体粒子が励起されるようになるため、細孔内にも活性点が生成し、重合が膜厚方向に均一になったことによると考えられる。

実際、プラズマ照射後、基材瓶にモノマー液を注いだとき超音波振とうによる細孔内への液の浸透を試みたが、プラズマ出力が 10W のときは基材は透明にならず、浸透しなかったが、50W のときは浸透して透明になっている。PTFE は疎水性だが、プラズマ処理すると親水性になり、細孔内に液が浸透しやすくなる。これから、プラズマ強度が 10W のときは細孔内には活性点



が生成されなかったと推定される。

しかしながら、作製した膜のいくつかの部分に対しマッピング測定したところ、プラズマ出力 30W で作製した膜でも基材内部に均一に重合していない部分が存在した。テフロンは疎水性であり、モノマー水溶液が細孔中に均一には浸透しない可能性も考えられる。

10 wt%の界面活性剤をモノマー水溶液中に添加しその表面張力を下げることを試みた。IR-Mapping の測定結果を図 9 に示す。測定した部分すべてが基材内部までグラフト重合相が形成されていた。モノマー溶液の表面張力を下げることにより、テフロン多孔膜の細孔中に容易に溶液を浸透させることができた。膜表面方向および断面方向の両方において均一な膜の作成法を確立した。

#### (5) インピーダンス測定

水中に浸した膜の表面の水をふきとり伝導率を測定した結果を、表に示す。膜厚方向の重合量に差があると、水平方向の膨潤度が異なるため、せん断力が生じて表面がはがれることがある。これが、表中での「はがれた表面」である。膜全体ではたとえ膜厚方向に均一に重合していなくても、表面部分には重合しているため、「はがれた表面」は機械的強度は低いながらも膜厚方向に均一な膜として見なせる。

表 3. 常温での伝導率 (「はがれた表面」と「膜全体」は異なる膜)

名前	スルホン酸基の 交換容量 [meq/g-TP]	対イオン	単位面積当たりの コンダクタンス [S/m <sup>2</sup> ]	伝導率 [S/m]
はがれた表面 (SAS・AA 共重合)	0.35-0.43	H <sup>+</sup>	2×10 <sup>3</sup>	4×10 <sup>-1</sup>
		K <sup>+</sup>	1×10 <sup>4</sup>	2
膜全体 (SAS・AA 共重合)	0.19-0.21	H <sup>+</sup>	5×10	2×10 <sup>-2</sup>
		K <sup>+</sup>	3×10 <sup>2</sup>	9×10 <sup>-2</sup>
AA を重合した膜	0	Li <sup>+</sup>	4×10 <sup>2</sup>	6×10 <sup>-2</sup>
Nafion®117	0.91 <sup>3)</sup>	H <sup>+</sup>	3×10 <sup>3</sup>	8×10 <sup>-1</sup>

ここには示していないが膜厚方向に不均一に重合した膜の場合、プロトン伝導率は 4×10<sup>-3</sup>S/m 以下であった。標注の AA のみを重合した膜はこれよ

り1桁大きい。本実験の膜は界面活性剤添加の影響で、図に示すように、膜厚方向に均一であるためである。

はがれた表面とAAのみを重合した膜は、ともに膜厚方向に均一な部分が存在するといえるが、伝導率は1桁違う。これは、はがれた表面の方にはSASのスルホン酸基が含まれているためと考えられる。

また、はがれた表面と全体の膜では伝導率が1桁違う。これは、交換容量の差とともに、膜厚方向への均一性の差が関わる、すなわち、全体の膜は膜厚方向に均一に重合している部分の面積が小さく、図に示したような膜厚方向に重合量の小さい部分の抵抗が大きくなっているためと考えられる。

対イオンを $H^+$ から $K^+$ にすると、SASのスルホン酸基だけでなくAAのカルボキシル基も電荷の移動に使われるようになる。はがれた表面でも全体の膜でも、 $K^+$ 型にしてイオン伝導に使える基の交換容量を増加させると伝導率も上昇することから、充填状況が変わらなくても、SASの重合割合を増してスルホン酸基の交換容量を増加させれば伝導率を向上させることが可能であることが分かる。プロトン伝導率が $0.4 [S/m]$ 程度の膜の開発に成功した。

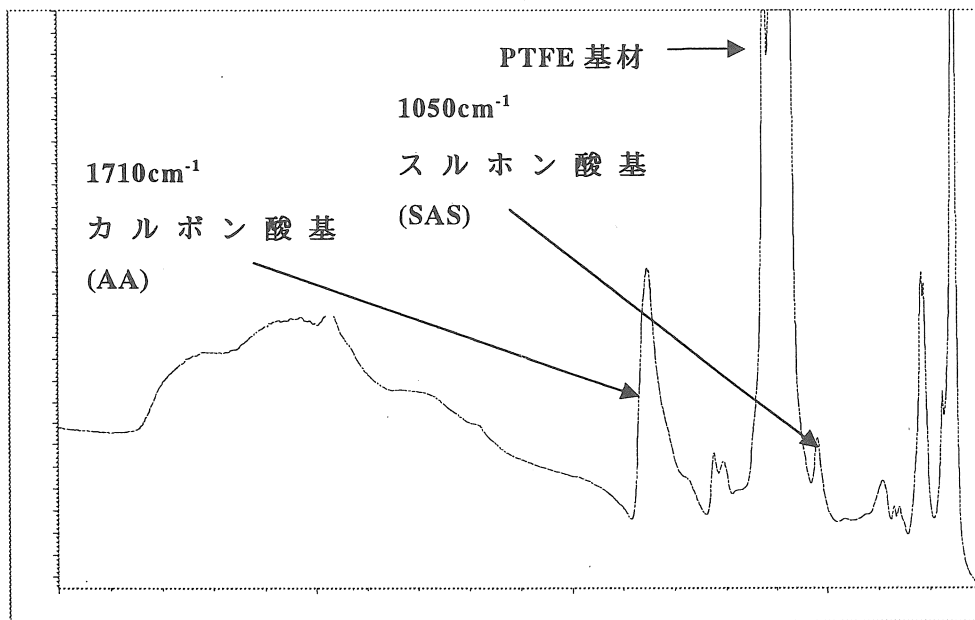


図3. 細孔充填フィリング重合膜の FT-IR スペクトル

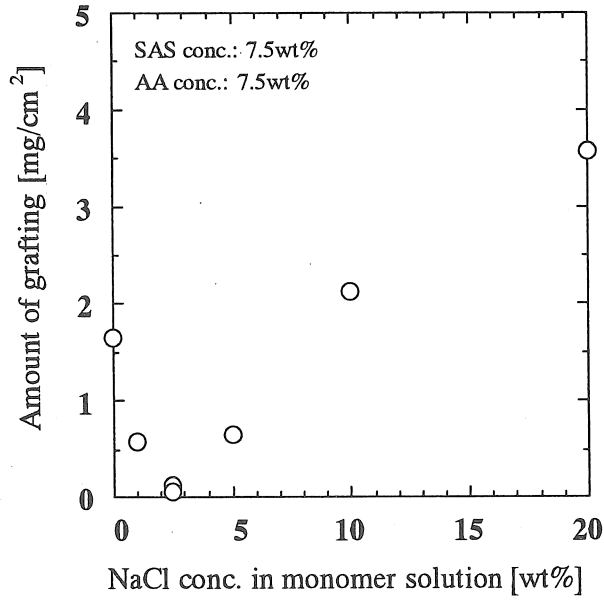


図 4. モノマー溶液に添加した塩化ナトリウム濃度とグラフト重合量の関係

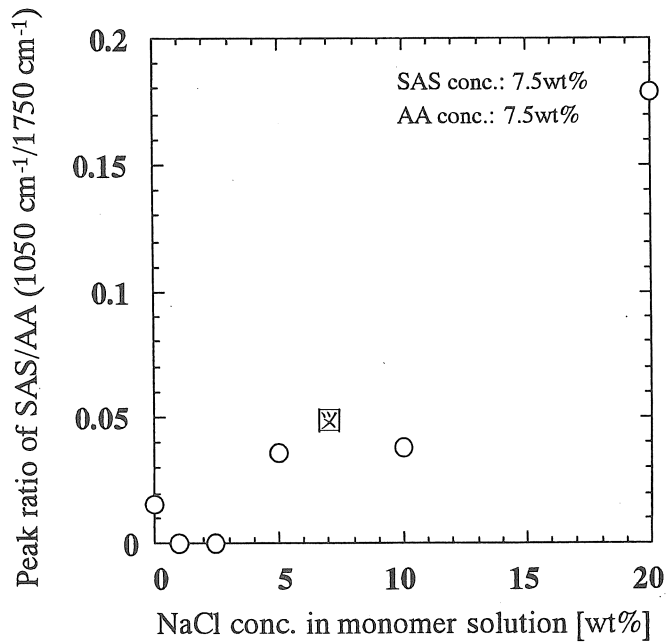


図 5. モノマー溶液に添加した塩化ナトリウム濃度とグラフト重合体中のスルホン酸基濃度の関係

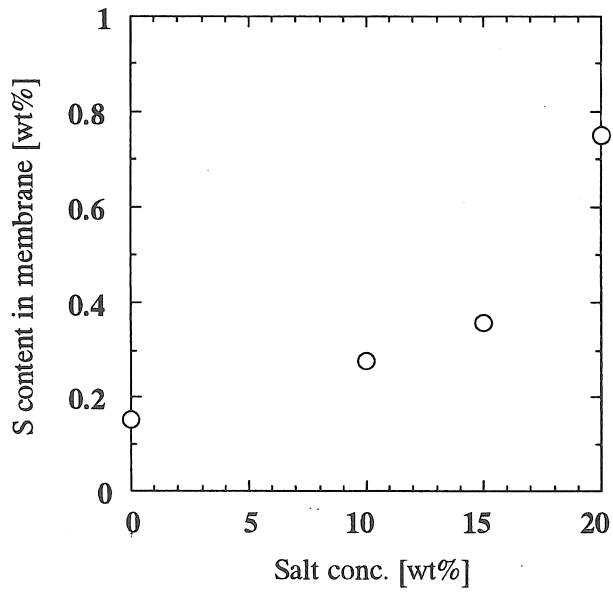


図 6. モノマー溶液に添加した塩濃度とイオンクロマトグラフィーにより定量した膜中 S 原子濃度の関係

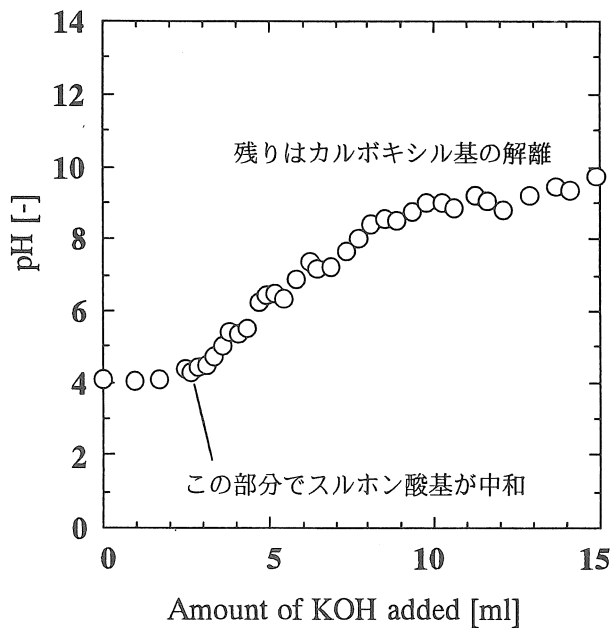


図 7. 細孔フィリング電解質膜の解離曲線

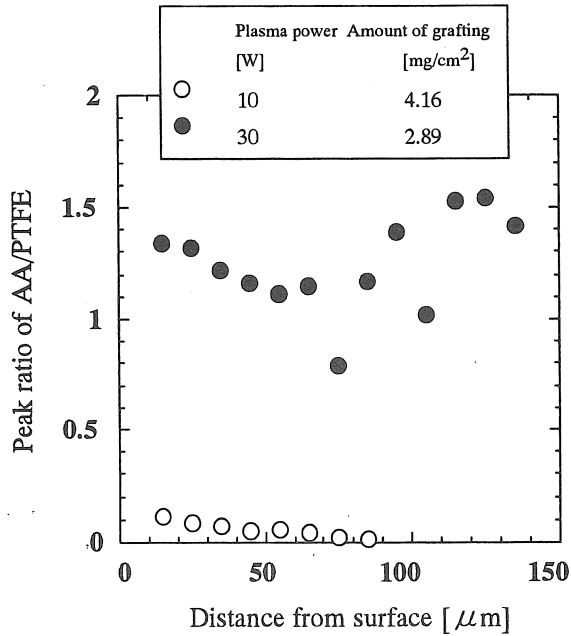


図 8. 細孔径  $0.05\mu\text{m}$  の PTFE 基材を用いたアクリル酸グラフト重合膜中のグラフト重合相分布

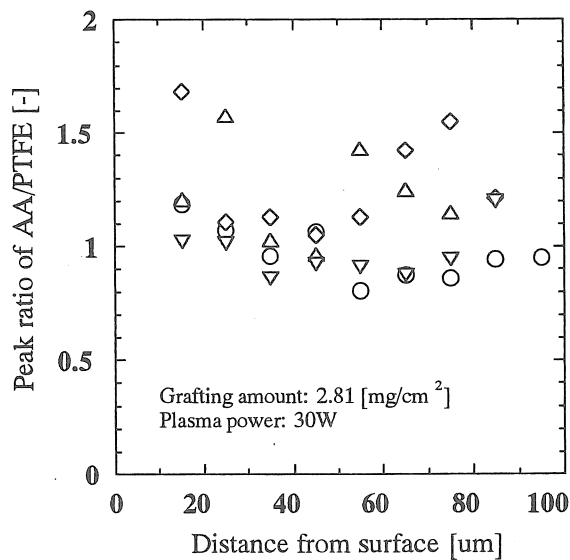


図 9. 細孔径  $0.05\mu\text{m}$  の PTFE 基材を用いたアクリル酸グラフト重合膜中のグラフト重合相分布 (SDS10w 添加)

#### 4. 結言

細孔フィリング型のイオン交換膜を提案し、プラズマグラフトフィリング重合法により作成した。多孔性 PTFE 基材を用いてアクリル酸またはアクリル酸／アリルスルホン酸を共重合した。作成したイオン交換膜の構造解析を行った結果、膜厚方向および平面方向に均一にグラフト鎖を形成する条件を見出した。以上より細孔フィリング型の化学的、機械的に強いイオン交換膜を開発した。

### 3.9.6 参考文献

1) Antonucci-PL; Arico-AS; Creti-P; Ramunni-E; Antonucci-V

“Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion (R)-silica electrolyte for high temperature operation“

Solid State Ionics, 125(1-4), 431-437 (1999)

2) Bae-JM; Honma-I; Hirakawa-S

“Synthesis and properties of ceramics-polymer composite membranes as high temperature proton conducting electrolytes”

J. Korean Phys. Soc., 35 (2) 315-319. (1999).

3) Guo-QH; Pintauro-PN; Tang-H; O'-Connor-S

“Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes“

J. Membrane Sci., 1999; 154 (2) : 175-181.

4) T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura,

“Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures”,

Macromolecules, 24, 5522-5527 (1991)

5) T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura

“Evidence and Mechanisms of Filling Polymerization by Plasma-Induced Graft Polymerization”

J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 34, 1203-1208 (1996).

## Development of pore filling ion-exchange membranes for electro dialysis

Shin-ichi Nakao, Takeo Yamaguchi

Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo

Performance of ion-exchange membrane is important for the electro dialysis. Especially, ionic conductivity and selectivity are important. To develop a suitable ion-exchange membrane, ion exchange capacity and dissociation constant must be high. When ion-exchange membrane having high ion-exchange capacity is developed, the membrane will have poor mechanical strength because of high swollen state. In this study, pore filling type ion-exchange membrane was proposed, and the membrane was developed by the plasma-graft polymerization technique. The ion exchange polymer was fixed on pore surface of porous substrate, and fill them. The filling ion exchange polymer shows ion conductivity, and porous substrate matrix will show mechanical strength. The filling polymer is linear chain, and it will show high mobility, and results in high ion conducting. The filling polymer covalently bonded with pores, and the structure will show durable properties. Porous Teflon film was employed as the porous substrate, and acrylic acid and allyl sulfonic acid were used as the filling polymer. The membranes were prepared by plasma-graft polymerization, and the morphology, ion-exchange capacity and ionic conductivity were investigated.