

10

助成番号 0110

リン酸修飾チタニア多孔性膜の開発および電解質透過特性

助成研究者 都留稔了 (広島大学工学部化学工学講座)

1. 緒言

ナノ細孔を有するチタニア膜が作製可能であることを見出し、昨年度は、吸着した2価カチオンが膜透過の流動抵抗となっていることを、単成分系において明らかとした。本研究では、①種々の細孔径を有するチタニア膜を用い、電解質混合系における透過特性の混合モル分率依存性を明らかとし、②有機高分子ナノ濾過膜と透過特性との比較を行ない、さらに、③リン含有チタニア膜の開発を試みた。

2. 実験および方法

チタニアゾルおよびリン含有チタニアゾルは、出発溶液にチタンイソプロポキシドを用いた。リン酸を添加することでチタンリン酸化物ゾルとした。多孔質支持管上にコーティングすることで、チタニア膜を作製した。NaCl/CaCl₂混合溶液の透過実験に用いた。市販高分子膜NTR-7450(日東電工社製)を用いた。

3. 結果と考察

透過流束について着目すると、M-2000(分画分子量 MWCO2000)では大きな変化はないが、細孔径の小さなM-400(MWCO400)ではわずかでもCa²⁺が溶液中に存在すると急激に透過流束は減少した。一方、ゼータ電位の挙動についてはM-400, M-2000ともにわずかなCa²⁺により中和されており、2価カチオンとのイオン交換的な吸着が起こったためと考えられる。また、電位の中和が大きな細孔径の膜でも起きたこと、吸着したイオンが流体抵抗となるのは細孔径の小さな膜だけであったことから考えると、透過流束の減少には吸着したイオンの大きさに起因していると思われる。一方、NTR7450(MWCO1000)膜の場合は、NaClとCaCl₂に対して、いずれの供給濃度に対しても透過流束はほぼ同等であった。

現在、チタンリン複合酸化物ゾルにより製膜を行っている。リンと複合化することで、透過係数は大きく低下することを見出しているが、細孔径制御には至っていない。今後の検討課題である。

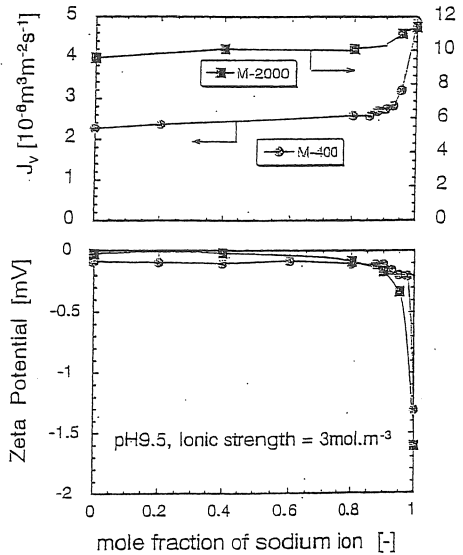


図1 透過流束とゼータ電位の混合比依存性 (NaCl/CaCl₂,モル濃度 3mol m⁻³)

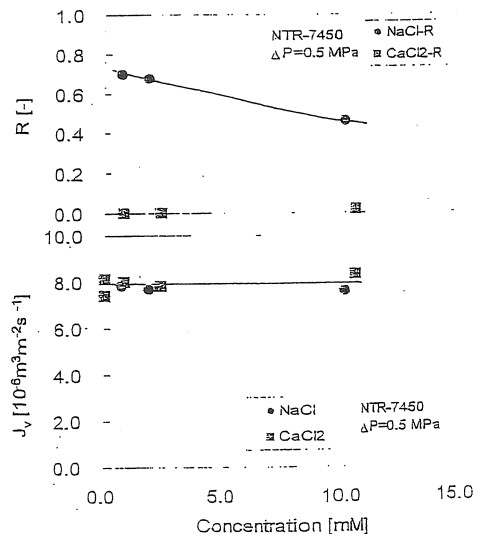


図2 透過流束と阻止率の濃度依存性 (NaCl, CaCl₂単成分系, NTR-7450)

10

助成番号0110

リン酸修飾チタニア多孔性膜の開発および電解質透過特性

助成研究者 都留稔了 (広島大学工学部化学工学講座)

1. 研究目的

圧力を分離駆動力とする液相系での膜分離法のなかで、イオン分離特性に着目すると、逆浸透膜はすべてのイオン種を阻止し、ナノ濾過膜(分画分子量 200~1000, 細孔径 1~2nm)はイオン価数による選択分離が可能となる。現状のナノ濾過膜および逆浸透膜は高分子(ポリアミド)を膜材料とするため耐熱性・耐薬品性(特に酸化剤)に劣り、使用可能な範囲は pH2~10, 温度 50℃以下, と限定される。また、ファウリング防止のための前処理に多大なコストがかかるという欠点がある。

耐熱性・耐薬品性を有するセラミック多孔性膜は、気体分離、浸透気化分離、液相系分離、さらには膜反応への応用などで大きな注目を浴びている。諸耐性に優れたセラミック材料でナノ濾過膜/逆浸透膜の作製が可能となれば、薬剤による直接洗浄が可能となり前処理コストの大幅な削減、高温下での濾過による透過流束の増大も期待できる。セラミック材料による多孔性膜の製膜に関しては、比較的細孔径の大きな精密濾過膜(細孔径 > 100 nm), 限外濾過膜(2~100 nm)では実用化され市販されているが、細孔径が 2nm 以下のナノ濾過程度のセラミック膜は実用化されておらず、まだ研究段階である。本研究では、優れた化学的特性を有するだけでなく、光触媒機能からも大きな注目を浴びているチタニアをセラミック膜材料として選定した。チタニア(酸化チタン, TiO_2)は、耐水性、および、耐酸性・耐アルカリ性に富む代表的なセラミック材料である。これまでにチタニアなどのセラミックスを膜材料とし、ナノ濾過膜の範囲で細孔径を制御可能なことを明らかとしている¹⁻³⁾。

膜に荷電を持つナノ濾過膜は、イオンと膜荷電の相互作用により、イオンを価数に応じて分離することができる。セラミック表面は、pHに応じて表面電位(ゼータ電位)を有するため、セラミックナノ濾過膜を用いてイオン分離が可能であることを明らかとした。種々の細孔径のチタニア多孔性膜を用い、電解質の構成イオン種(1-1型 NaCl, 1-2型 Na_2SO_4 , 2-1型 $MgCl_2$)によって阻止率および透過流束が大きく異なることを見出した。様々な対イオンに対する透過係数の依存性、および、チタニアへの吸着量の測定により、吸着したイオンが透過流束の流動抵抗となっていることを明らかとした。本研究では、さらにチタニア多孔性膜の透過特性に及ぼす対イオンの影響を明らかとすることを研究目的とし、具体的には、①種々の細孔径を有するチタニア膜を用い、電解質混合系における透過特性の混合モル分率依存性を明らかとし、②有機高分子ナノ濾過膜と透過特性との比較を行ない、さらに、③リン含有チタニア膜の開発を試みた。

2. 研究方法

2-1 チタニアおよびリン含有チタニアゾルの調製

チタニアゾルおよびリン含有チタニアゾルの調製は図1に示すように、出発溶液にチタンイソプロポキシド (TTIP), 分散媒としてイソプロピルアルコール (IPA), 触媒に塩酸を用い、所定量の水を加え1時間加水分解することで、チタニアポリマーゾルを得た。ここで、出発溶液の組成比 (モル比) を, TTIP /IPA /H₂O /HCl = 1 /140 /4/ 0.4 とした。その後所定温度 (20~50℃) で10時間攪拌することで、チタニアコロイドゾルの調製を行った。さらに、リン複合ゾルは、チタニアポリマーゾルを作成後に、リン酸を所定量加えることで、調製した。コロイド粒径の測定は動的光散乱法 (大塚電子, ELS800) によった。

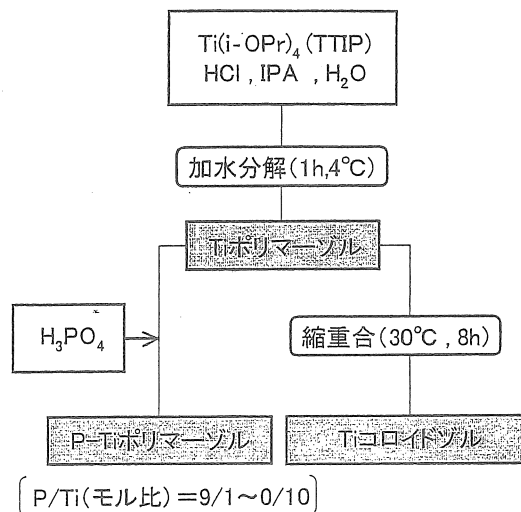


図1 チタニアおよびリン含有チタニアゾルの調製法

調製したチタニアコロイドおよびリン含有チタニアゾルを乾燥し 450℃で焼成することで粉体試料を作成し、イオン吸着実験に用いた。さらに、粉末試料のキャラクタリゼーションとして、X線回折、赤外分光法、熱重量測定を行った。

2-2 チタニアおよびリン含有チタニア多孔性膜の作製

図2に分離膜の外観の概略図を示す。製膜は、まず、多孔質α-アルミナ管 (孔径1μm) を支持管とし、チタニアコロイドを粒径の大きなコロイドから順に段階的にコーティングし、乾燥・焼成することでチタニア薄膜の作製を行なった。焼成は、温度450℃、時間15分以上大気中に行なった。

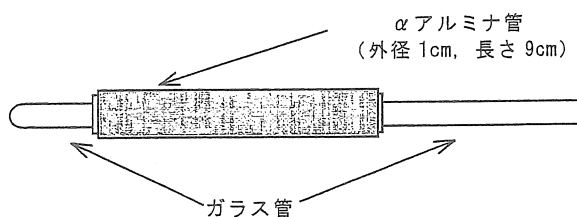


図2 セラミック膜の外観

図3に断面写真を示すように、支持体の上に分離層がコーティングされた複合膜構造をしており、分離層の膜厚は1ミクロン以下の薄膜である。

2-3 ナノ濾過実験

作製した多孔性膜を透過セル中央に垂直に装着し、窒素ガスによって供給液を加圧し透過液を得る、バッチ式セルを用いた。セルおよび配管材料は、アクリル樹脂またはポリエチレン樹脂で作製し、実験系へのイオンの溶出を防いだ。セルのジャケットには恒温水を通水することで、供給液を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。

供給圧力は $0 \sim 10\text{bar}$ の範囲とした。また、セル内部をスターラーによって 700rpm で攪拌することで、膜面での濃度分極を防いだ。

単成分溶質として、1-1型電解質として塩化ナトリウム (NaCl)、1-2型として硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、2-1型として塩化マグネシウム、塩化カルシウム (MgCl_2 , CaCl_2)、および、2-2型として硫酸マグネシウム (MgSO_4) を用いた。混合溶液の透過流束および阻止率の混合モル分率依存性を測定した。

供給液の pH は、イオン種が同一となる酸あるいは塩基を用いて調製した。たとえば、 NaCl の場合は HCl および NaOH を用い、 Na_2SO_4 の場合は HCl および H_2SO_4 を用いた。単成分電解質の供給液濃度を $1 \sim 300 \text{ mol m}^{-3}$ の範囲で変化させた。電解質濃度の測定は、電気伝導度計を用いた。圧力範囲は、 $0 \sim 10 \text{ bar}$ 、温度 25°C 、溶液 pH $3 \sim 10$ とした。電解質濃度の測定は、導電率によった。電解質透過実験において、対イオン種を変化させるときは、注意を要する。実験結果と考察の項目で述べるように、対イオン種が2価イオンの場合、膜表面に対イオンが強固に吸着しており、測定溶液を変換するだけでは、対イオンの置換は短時間では起きない。そこで、一旦、表面荷電の反転する pH 4 で2時間程度浸漬し、2価対イオン種を脱着した後に、電解質溶液を置換した。

市販高分子膜 NTR-7450 (日東電工社製) を用いて、 NaCl および CaCl_2 を用い、濃度範囲 $0 \sim 10 \text{ mol m}^{-3}$ において、透過流束および阻止率の濃度依存性を測定した。バッチ型攪拌セルを用い、膜間差圧 5bar 、温度 $27 \sim 30^\circ\text{C}$ とした。

2-4 イオン吸着実験

イオン吸着実験では、微量なイオンに対しても注意しなければならないため、いっさいガラス容器を用いないようにした。まず、テフロン瓶にあらかじめ濃度と pH (カチオン吸着は pH9.5 で、アニオンの吸着は pH4) を調整した電解質溶液を所定の量(単成分の吸着実験では、すべて 25ml)だけ用意する。溶液のイオン濃度をオートサプレッサー方式イオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス株式会社、カラム; 陰イオン交換 IonPac AS12A(溶離液 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$); 陽イオン交換 IonPac CA12A(溶離液 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$))、を用いて測定した後に、

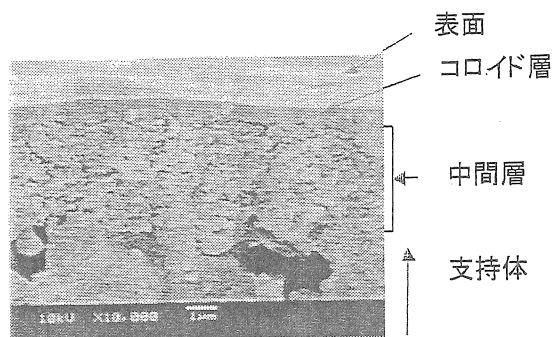


図3 チタニア膜の断面写真

その中に TiO_2 粒子 (0.02~0.025g) を混入し、超音波洗浄器を用いて約 30 分間粒子を攪拌した。前処理は、粒子混入後も溶液の pH が変化しなくなるまで行った (だいたい 3~4 回ほど上記の手順を繰り返した)。その後、遠心分離器を用いて溶液と粒子を分離させ、その上澄み液のイオン濃度を測定し、粒子混入前の濃度と比較して吸着量を算出した。吸着実験は透過実験と同様に、単成分系および混合系において行った。混合系についてはここでも荷電の影響を考慮して、全ての範囲においてイオン強度 3mM と一定とした。吸着量測定に用いた粒子の比表面積は $61.22\text{m}^2/\text{g}$ (BET 面積) である。また、すべての実験において温度は一定 (室温) とした。

3. 研究結果と考察

3-1. チタニア多孔性膜の透過特性

細孔径の異なるチタニア膜を用いて、NaCl/CaCl₂ 混合溶液における透過流束およびゼータ電位のモル分率依存性を図 4 に示す。まず、透過流束について着目すると、分画分子量 M-2000 では大きな変化はないが、細孔径の小さな M-400 ではわずかでも Ca²⁺ が溶液中に存在すると急激に透過流束は減少した。一方、ゼータ電位の挙動については M-400、M-2000 とともにわずかな Ca²⁺ により中和されており、2価カチオンとのイオン交換的な吸着が起こったためと考えられる。また、電位の中和が大きな細孔径の膜でも起きたことは、吸着したイオンが流体抵抗となるのは細孔径の小さな膜だけであったことから考えると、透過流束の減少には吸着したイオンの大きさに起因していると思われる。細孔径の大きな

M-2000 ($d_p=3\text{nm}$) では、たかだか半径 3.1 オングストーム ($r_s=0.31\text{nm}$) のイオンが吸着しても溶液が透過できる有効細孔径はほとんど変化しないが、M-400 ($d_p=0.8\text{nm}$) ではイオンの吸着により有効細孔径が極端に小さくなる。そのため透過流束がアルカリ側で約 4 分の 1 に減少すると考えられる。

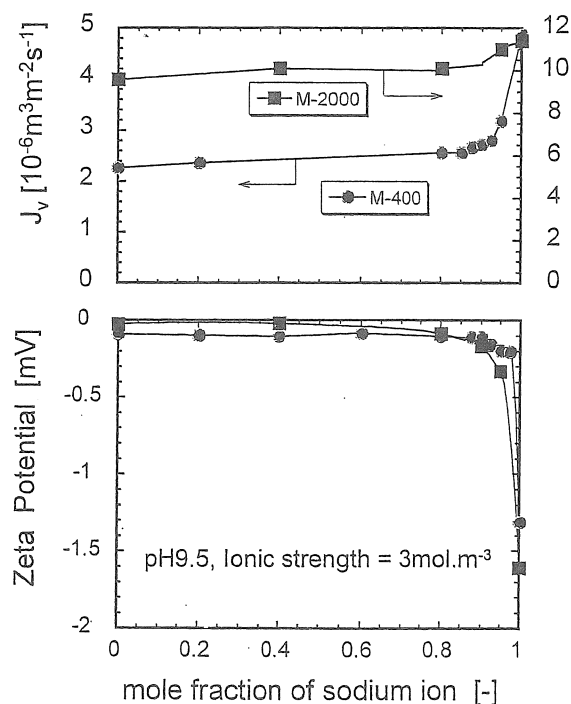


図 4 透過流束とゼータ電位の混合比依存性 (NaCl/CaCl₂, モル濃度 3mol m^{-3})

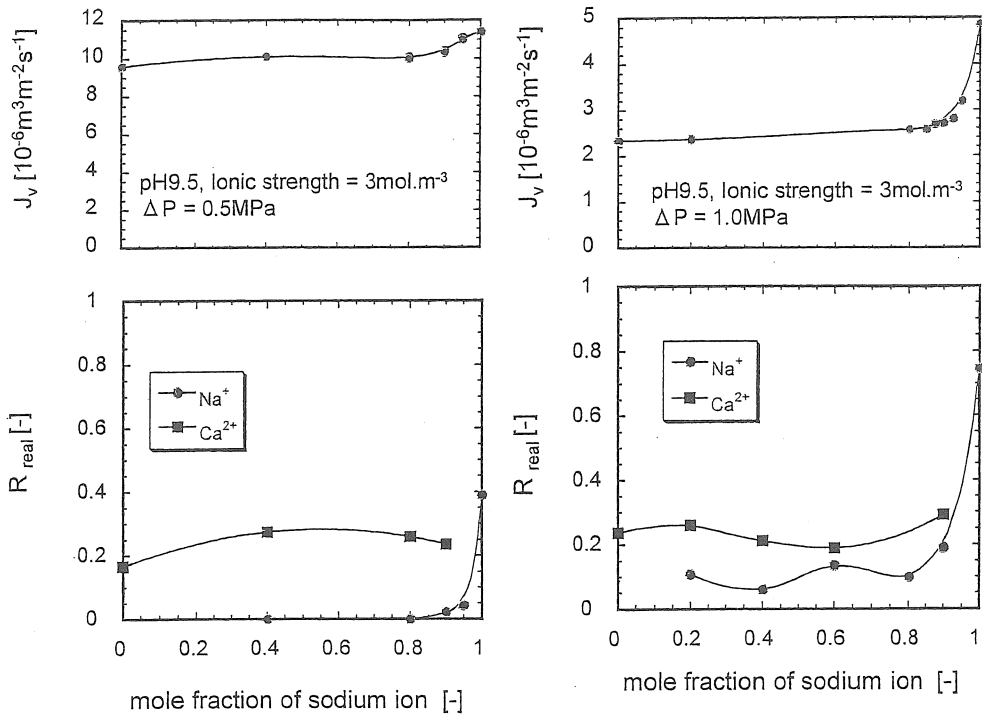


図5 透過流束とイオン阻止率の混合モル分率依存性 (左図：M400, 右図：M2000；NaCl/CaCl₂, モル濃度 3 mol m⁻³)

次に、NaCl/CaCl₂ 混合系における透過流束と各イオンの阻止率の Na⁺モル分率依存性を図5に示す。この実験においても荷電の影響を考慮するために、溶液のイオン強度を 3mol.m⁻³と一定とした。透過流束の挙動については上で述べたので、ここでは阻止率の挙動について考察する。細孔径の異なる M-400, M-2000 において阻止率の絶対値は多少異なるが、その挙動はほぼ同じであった。Na⁺の阻止率は、Na/Ca = 1/0 では大きな値を示すが、Ca²⁺がわずかでも存在し (Na/Ca = 0.9/0.1) ゼータ電位を中和してしまうと急激に小さくなる。一方、Ca²⁺の阻止率はどの割合においても 0.2~0.3を示す。この理由については以下のように考えられる。流動電位法によるゼータ電位の測定では電位はほぼゼロであったが、Ca²⁺の吸着によりゼータ電位が局所的に正に反転されてしまう。したがって、その局所的な正の表面電位と多価カチオンである Ca²⁺は反発し、0.2~0.3の阻止率が現れたのである。しかし、多価イオンの吸着によるゼータ電位の反転が起こるのかどうかという疑問が残る。そこで、ゼータ電位の CaCl₂ 濃度依存性を電気泳動法により測定した (pH9.5)。その結果を表1に示す。

表1 ゼータ電位の CaCl₂ 濃度依存性 (pH9.5)。

C_t [mol.m ⁻³]	0.05	0.1	0.5	1	2	3	5	10
Zeta-Potential[mV]	-22.26	-17.69	-10.93	-7.67	-6.76	-4.13	0.8	3.34

これより、多量な多価対イオンの吸着は、ゼータ電位を中和するだけにとどまらず、電位を反転させることもあるということが明らかとなった。つまり、2-1型電解質である MgCl_2 と CaCl_2 において、アルカリ側で阻止率が存在する理由として、①塩素イオン (Cl^-) が負の電位を帯びた表面に吸着するため、②ゼータ電位が正に反転し、その局所的な正の表面電位と2価カチオンが反発するため、などが挙げられる。

図6に $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ 混合系での各イオンの吸着量の Na^+ モル分率依存性を示す。実験条件は、 $\text{pH}9.5$ 、室温、さらにすべての範囲においてイオン強度を一定 ($I=3.0\text{mM}$) とした。 Na^+ の吸着量はモル比 9/1 までは大きな変化は見られなかったが、8/2 以降では吸着量は急激に減少した。それに比べて Ca^{2+} の吸着量はモル分率が大きくなるにつれ急激に増大し、低濃度ではほぼ一定となっており、吸着サイトがあることが示唆される。さらに、吸着したイオンに対する Ca^{2+} モル分率を、溶液の Na^+ モル分率に対してプロットすることで、 Ca^{2+} が優先的に TiO_2 粒子表面のイオン交換サイトへ吸着していることが分かる。つまり、負に帯電している TiO_2 表面と Ca^{2+} の静電引力が、1価カチオンである Na^+ との引力よりも大きいため優先的に Ca^{2+} が吸着し、その吸着した2価カチオンが表面電位はもちろん、透過流束に影響を与えるということが明らかとなった。さらに、それぞれ単成分での値に

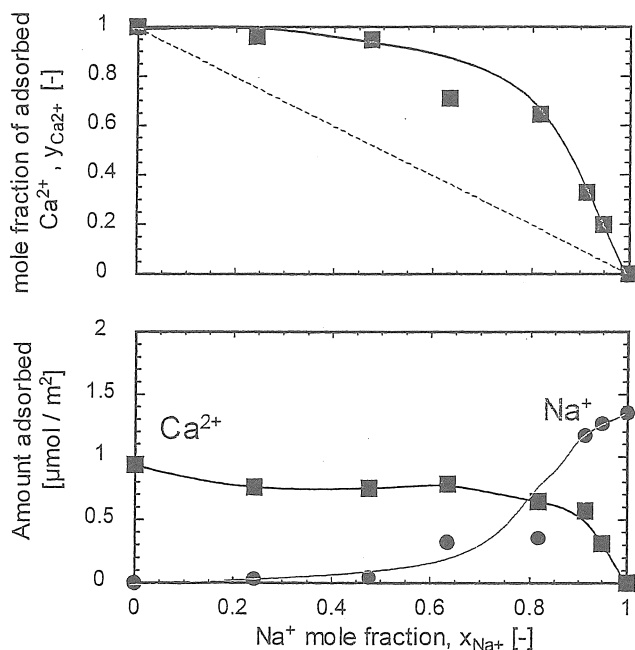


図6 イオン吸着量のモル分率依存性

おおきな差がないことに注目したい。2価である Ca^{2+} は負に帯電した2つの OH 基と結びつき、1価である Na^+ は1つの OH 基と結びつくと考えられるので、その吸着量は $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}=2/1$ になると予想していた。しかしながら、図6の結果を見る限り吸着量比は

Na⁺/Ca²⁺=1/1 であり、Na⁺、Ca²⁺ともに1つのOH基に静電的引力により吸着している、つまり、その吸着形態は同一であるということが示唆される。

3-2. シリカジルコニア多孔膜および高分子ナノ濾過膜の透過特性との比較

チタニア膜を用いた電解質単成分の透過特性は上記のようなものであったが、他の金属酸化物多孔性膜での透過特性はどのようななるかの検討を行った。比較するために、分画分子量300のシリカジルコニア複合酸化物膜（以下、シリカジルコニア

表2 透過流束のpH依存性 (Si-Zr膜, MWCO 300)

NaCl		CaCl ₂	
pH [-]	J _v [m ³ m ⁻² s ⁻¹]	pH [-]	J _v [m ³ m ⁻² s ⁻¹]
4.14	1.245E-06	4.25	1.16E-06
5.15	1.215E-06	5.31	1.07E-06
7.15	1.205E-06	6.92	9.89E-07
		7.17	9.25E-07

膜)を用いて透過実験を行った。操作条件はチタニア膜のときと同じであり、膜間差圧は1.0MPaであった。ただし、シリカジルコニアの等電点はpH4であり、表面荷電を負にするためにはpHを7にすれば十分であると考え、透過実験はpH4~7.2で行った。その結果を表2に示す。等電点からpHが離れるにつれ透過流束が減少するという傾向はチタニア膜とほぼ同じであるが、異なる点は分画分子量の割には減少量が少ないということである。

分画分子量 500 であるチタニア膜

(M-500)ではアルカリ側において、CaCl₂の透過流束はNaClのほぼ1/4まで減少している。しかし、シリカジルコニア膜では3/4までしか減少しておらず、明らかに透過特性(阻止率は測定していない)が異なっている。同じ分画分子量である限り、吸着した多価の対イオンが有効細孔径に及ぼす幾何学的な影響は同じであると思われる。したがって、このような減少割合の違いを示す理由はチタニア表面上へと、シリカジルコニア表面上への多価の対イオンの吸着量に違いがある、つまり、チタニアおよびシリカジルコニアと2価カチオンの親和力に違いがあるのではないかと考えられる。

高分子ナノ濾過膜である

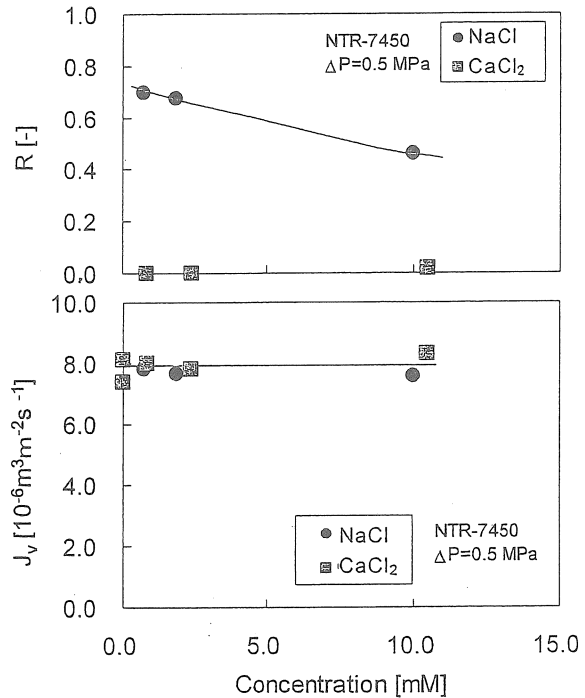


図7 透過流束と阻止率の濃度依存性 (NaCl, CaCl₂単成分系, NTR-7450)

NTR-7450 膜の透過特性を図 7 に示す。供給液 pH は無調製であり、pH5~6 の範囲で行った。比較のために、昨年度報告した pH9~10 におけるチタニア膜(分画分子量 1000)の透過流束の濃度依存性を図 8 に示す。チタニア膜の場合、pH9.5 においては表面は負のゼータ電位を有し、低濃度 CaCl_2 においては NaCl とほぼ同一の透過流束を示したが、供給液濃度の増加とともに透過流束が大きく低下した。一方、高分子ナノ濾過膜では、ほとんど透過流束は変化しなかった。

NTR7450 の分画分子量は約 1000 程度と報告されている⁴⁾が、ほぼ同等の分画分子量を有するチタニア膜では NaCl に比べて、 $3\text{mM}\text{CaCl}_2$ の透過流束は約 50% にも低下している。なお、図は省略するが、分画分子量 400 では、透過流束の低下の割合は実に 60~70% にも達した。

図 6 に示したように、イオン吸着量を検討の結果、カルシウムイオンの吸着量は、約 $1\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。チタニア粉末の BET 表面積は $61.22\text{m}^2/\text{g}$ であることより、チタニア粉末のイオン交換容量としては約 $61\text{meq}/(\text{g-TiO}_2)$ である。すべてのイオン種が粉末中の水溶液に存在しているとし、粉末の含水率(体積基準)を 0.5 程度であると仮定すると、その有効荷電密度は約 $61\text{meq}/(\text{g-H}_2\text{O})$ に相当する。一方、スルホン化ポリスルホン (SPS) のイオン交換容量は $1\text{meq}/(\text{g-SPS})$ 程度であり、SPS の密度を 1、含水率を 0.5 程度しても $2\text{meq}/(\text{g-H}_2\text{O})$ 程度である。すなわち、チタニアへのイオン吸着量は、高分子材料の値よりも、非常に大きいことが明らかである。これらの大きなイオン交換量により、イオンが細孔内表面に吸着され、水の透過への流体力学的な抵抗となったものと推察される。また、チタニア膜においては、濃度の増加とともに透過流束の低下が著しいのは、チタニア表面は両性酸化物であり、吸着量も濃度の増加とともに、吸着量が増加したためと考えられる。一方、NTR7450 膜の膜素材はスルホン化ポリスルホンであり、膜の表面は常に負の固定解離基を有しているために、濃度依存性は小さかったと考えられる。

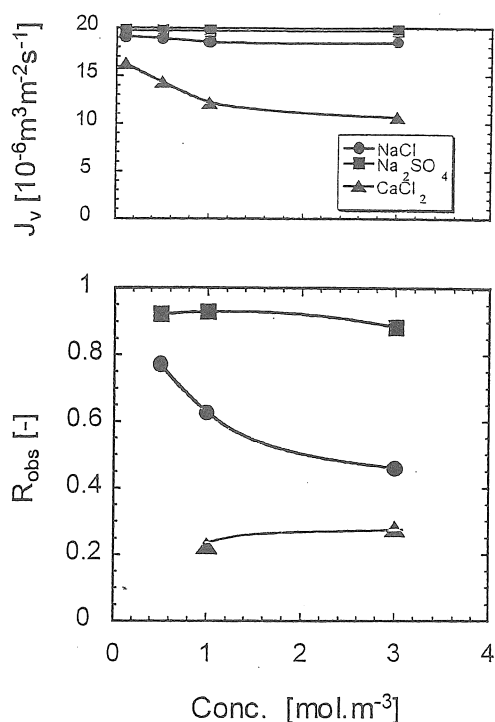


図 8 透過流束と阻止率の濃度依存性 (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 単成分系, チタニア膜, MWC01000)

3-3 リン含有チタニア膜の開発

ナノ細孔を有するチタニアを用いる場合、対イオン(カチオン)の吸着によって、水の透過特性が大きく変化することが明らかとなった。理学的には非常に興味深い現象ではあるが、工学的には透過流束が存在イオン種に依存することとなり、実用上大きな問題であると考えられる。そこで、リン酸をチタニア表面に結合させ、常に表面電位を負に制御することで、対イオン種のイオン交換的吸着の影響を小さくできると考え、ゾルゲル法によりチタンリン複合酸化物の創製と製膜を試みた。リンはチタンと化学的に親和性が高く、リン酸チタンは無機イオン交換材料としても知られている。

まず、チタニアリン酸混合ゾルの作成法を検討した結果を、ゾルの安定性に関して得た知見を表4に示す。チタニアポリマーゾルにリン酸を所定モル比 8/2~2/8 で混合したところ、混合直後にゲル化した。コロイド調製における pH 領域ではチタニアコロイドは正荷電を有している。この溶液に3価のリン酸を混合したために、凝集・沈殿したものと考えられる。以上のことより、リンチタニア複合ゾルを用いて、細孔径を制御することは困難であると考えられたため、現状では、まず、多孔性チタニア膜を作製し、その細孔内表面をリンチタニア複合ポリマーで修飾することを試みている最中である。

表4 チタン-リン複合ゾルのゲル化時間

Ti/P モル比	10/0	7/3	5/5	3/7	2/8	1/9
ゲル化時間	~1 週間	~2 時間	~2 時間	>2 週間	>2 週間	>2 週間

リン酸とチタニアの複合コロイドを乾燥することで粉末試料を作成し、赤外分光を測定結果を図9に示す。赤外分光法より、 1050cm^{-1} あたりに、チタニアおよびリン酸単独系では観察されない吸収ピークが観察され、Ti-O-P結合によるものと推察される。リン酸とチタニアの強く結合していることが示された。

多孔性分離膜としての作製を現在進めているところではあり、細孔分布の測定を行うと、いずれも細孔径は非常に小さくなり、透過流束を得ることはほとんどできていない。図10には、作製した $\text{TiO}_2/\text{Ti1P9}$ 膜のSEM写真を示す。また、現在のところ、多孔性基材として、円管状の細孔を有するア

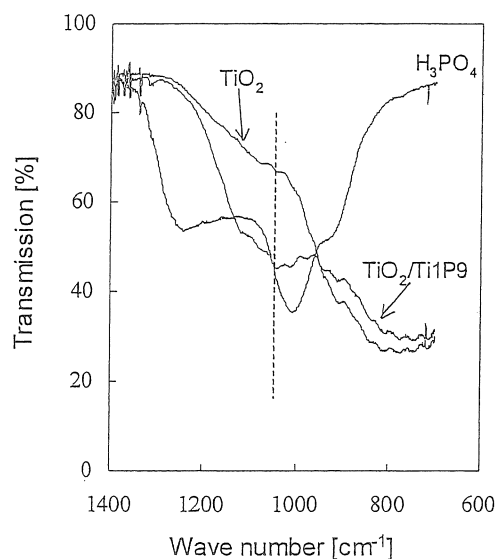


図9 チタニア、リン酸、および、チタンリン複合酸化物の赤外吸収スペクトル

ノディスク (Anodisc, Whatman 社製) を用い, 製膜を行い, 透過性(気体透過性として評価)の評価を行っているところである。表5に示すように, 多孔質基材にチタニアコロイドゾルをコーティングするところまでは高い気体透過特性を示すが, チタンリン複合酸化物とする時点で, 気体透過流束は大きく減少してしまった。今後, チタン-リン複合酸化物のコロイド調製に関して, より知見を深めて行く必要がある。

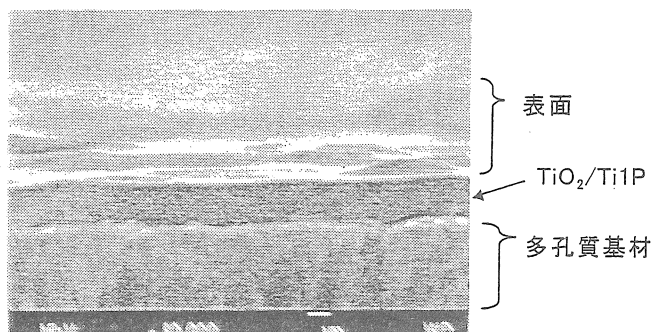


図10 チタニアリン複合酸化物膜のSEM写真

表5 チタニアリン複合酸化物膜の気体透過特性

Preparation step	Permeance [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$]*		Separation factor [-]
	N ₂	H ₂	
Anodisc	6.2×10^{-5}	-	
Anodisc+TiO ₂ colloidal	2.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	4
Anodisc+TiO ₂ colloidal +Ti1P9 sol	$< 4.5 \times 10^{-10}$ ($< 4.5 \times 10^{-10}$)	$< 4.5 \times 10^{-10}$ ($< 4.5 \times 10^{-10}$)	

* permeation experiments were carried out at room temperature, while permeances shown in parentheses were measured at 130? C.

4. 結言

昨年度, 種々の細孔径のチタニア多孔性膜を用い, 電解質の構成イオン種(1-1型 NaCl, 1-2型 Na₂SO₄, 2-1型 MgCl₂)によって阻止率および透過流束が大きく異なることを見出した。様々な対イオンに対する透過係数の依存性, および, チタニアへの吸着量の測定により, 吸着したイオンが透過流束の流動抵抗となっていることを明らかとした。

今年度においては, チタニア多孔性膜の透過特性に及ぼす対イオンの影響を明らかとす

ることを研究目的とし、具体的には、①種々の細孔径を有するチタニア膜を用い、電解質混合系における透過特性の混合モル分率依存性を明らかとし、②有機高分子ナノ濾過膜と透過特性との比較を行ない、さらに、③リン含有チタニア膜の開発を試みた。

その結果、以下の結論を得た。

①分画分子量 400 および 1000 の膜を作製し、NaCl/CaCl₂ 混合溶液に透過流束およびゼータ電位の測定を行った。ゼータ電位の挙動については M-400, M-2000 とともにわずかな Ca²⁺ により中和されており、2価カチオンとのイオン交換的な吸着が起こったと考えられる。一方、透過流束に関しては、分画分子量 M-2000 では大きな変化はないが、細孔径の小さな M-400 ではわずかでも Ca²⁺ が溶液中に存在すると急激に透過流束は減少した。吸着したカルシウムイオンが流動抵抗になったものと推察される。

シリカジルコニア膜および高分子ナノ濾過膜を用い、透過流束の電解質種依存性を検討したところ、高分子ナノ濾過膜では NaCl, CaCl₂ による透過流束の差はほとんどないことを明らかとした。

②混合における吸着実験より、カルシウムイオンが優先的に吸着することおよび吸着量は高分子ナノ濾過膜のイオン交換量の 10 倍以上にも達することから、吸着イオンの可能性が示唆される。

③リン含有チタニア膜に関しては、チタニア多孔性膜をまず作製し、その後細孔内をチタンリン複合ゾルで表面修飾する方法を試みているところである。チタンリン複合ゾルで表面修飾すると透過流束が著しく低下し、ナノ細孔を有する多孔膜の作製にはいたっていない。現在さらに検討を進めているところである。

5. 今後の課題

透過流束の大きなチタニア膜の開発

リン酸チタニア複合膜の製膜条件の検討と特性評価

吸着イオン種のより詳細な特性評価（移動度の測定など）

6. 文献

- 1) Toshinori Tsuru, Inorganic Porous Membranes for Liquid Phase Separation, Separation and Purification Methods, 30 (2001) 191-220.
- 2) Toshinori Tsuru, Daisuke Hironaka, Tomohisa Yoshioka and Masashi Asaeda, Titania Membranes for Liquid Phase Separation: Effect of Surface Charge on Flux, Separation and Purification Technology, 25 (2001) 307-314

- 3)Toshinori Tsuru, Shuhei Izumi, Tomohisa Yoshioka and Masashi Asaeda, Effect of temperature on transport performance of neutral solutes through inorganic nanofiltration membranes, AIChE Journal 46 (2000) 565-574.
- 4)Toshinori Tsuru, Takatoshi Shutou, Shin-ichi Nakao and Shoji Kimura, Peptide and amino acid separation by nanofiltration membranes, Sep. Sci. Technol, 29 (1994) 971-984.

Permeation properties of electrolyte solutions through titania and titanium phosphorus oxide membranes

Toshinori Tsuru
Hiroshima University

Summary

Titania (TiO_2) membranes, with molecular weight cut-offs controlled at 250, 400, and 2000, were successfully prepared by the sol-gel process. These porous membranes rejected electrolytes based on Donnan exclusion, and the permeate volume flux, based on the electroviscous effect, was pH-dependent, similar to polymeric porous membranes. Moreover, divalent counterions (Ca^{2+} , Mg^{2+}) which were strongly adsorbed by ion-exchange at alkali pH, drastically reduced volume flux, compared with monovalent cations (Na^+ , K^+); this tendency was pronounced for porous membranes with smaller pore sizes.

Figure 1 shows flux and zeta potentials determined by streaming potential measurements, as a function of the mole fraction of Na^+ in $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ mixtures, using TiO_2 membranes having different pore sizes, i. e. MWCO of 400 (M-400) and 2,000 (M-2000). The permeate volume flux showed a sharp decrease when a small amount of Ca^{2+} was added, and a gradual decrease in the range of Ca^{2+} mole fraction from 0.2 to 1.0; this tendency is more clearly shown with M-400 than with M-2000. On the other hand, in the case of zeta potential, which reflects the surface charge density, that is, Ca^{2+} adsorption in an ion-exchange manner, no significant differences were observed between M-400 and M-2000.

Therefore, it is strongly suggested that the divalent cation was tightly bound to the inner surface of the titania membranes and neutralized the surface charge, and the adsorbed divalent cation ions, the Stokes size of which is approximately 0.6 nm, caused a reduction in the permeate volume flux through the nanofiltration membranes.

Figure 2 shows rejections and flux as a function of feed concentration through NTR-7450 (Nitto Denko, Japan; negative charge; MWCO=1,000). No dependency of permeate flux of NaCl and CaCl_2 on feed concentration was observed, contrary to the case of titania membranes. The differences in the amount of adsorbed ions was suggested for one of the possible reasons.