

電気透析用細孔フィリング型イオン交換膜の開発および設計

助成研究者：山口猛央（東京大学 大学院工学系研究科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。しかしながら、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る。通常は架橋法などで膨潤を抑制することになるが、架橋法による膨潤抑制は十分でなく、さらに高分子鎖の運動性の低下に起因するイオン伝導性の極端な低下を招く。我々は溶媒分離において成功した細孔フィリング膜を、電気透析用イオン交換膜開発に応用した。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。これにより電気透析用イオン交換膜に要求される、高いイオン交換容量、機械的強度を併せ持つ膜を開発する。本研究では、基材・充填率・架橋剤濃度を変化させることにより含水率を制御し、含水率とイオン伝導性との相関を調べた。

2. 実験

種々の多孔質基材にポリアクリルアミド-*tert*-ブチルスルホン酸を架橋充填重合合法により充填し、充填率・基材・架橋剤濃度の異なる細孔フィリング膜を作成した。基材と細孔フィリング膜（乾燥状態・湿潤状態）の体積と質量を実測し、空孔率と充填ポリマーの含水率および膜厚および膜面積変化率を算出した。イオン伝導率については交流インピーダンス測定(25°C, 水中)を行った。

3. 結果および考察

耐熱架橋型ポリエチレン(CLPE)へ架橋剤濃度1mol%のATBSを充填したときの充填に伴う空孔率変化をFig.2に示す。充填率が50%付近で空孔率が0に近づき、50%以上では膜厚が増加することが観測された。充填率に対する充填ポリマーの含水率変化は、充填率50%のときに飽和に達した(Fig.3)。この系において膨潤抑制効果が最大となるのは充填率50%と考えられる。また、架橋剤濃度を変化させたときの含水率を比較すると、架橋剤濃度が高いほど含水率は低下し、膨潤抑制効果の向上が認められた(Fig.3)。

充填率・基材強度・架橋剤濃度を変化させることによって、含水率の制御が可能であり、含水率を制御することにより寸法安定性、イオン伝導性を制御できるという設計指針を得た。

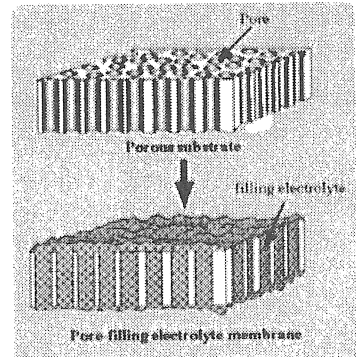


Fig.1 細孔フィリング型高分子電解質膜の概念図

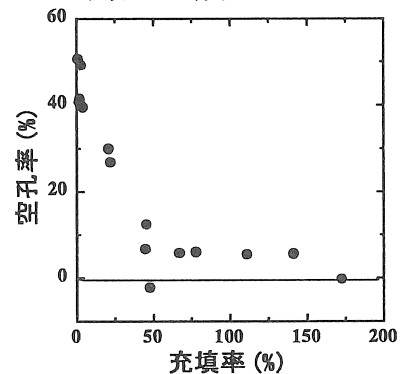


Fig.2 充填に伴う空孔率変化

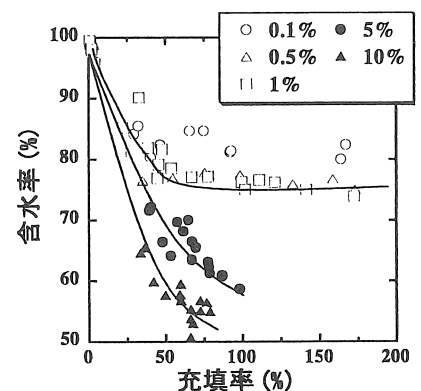


Fig.3 充填率・架橋剤濃度による含水率の制御

13

助成番号 0213

電気透析用細孔フィリング型イオン交換膜の開発および設計

山口猛央 (東京大学 大学院工学系研究科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。しかしながら、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る。通常は架橋法などで膨潤を抑制することになるが、架橋法による膨潤抑制は十分でなく、さらに高分子鎖の運動性の低下に起因するイオン伝導性の極端な低下を招く。我々は溶媒分離において成功した細孔フィリング膜を、電気透析用イオン交換膜開発に応用した。概念を図1に示す。

細孔フィリング型の電解質膜とは、耐熱性・耐化学薬品性の高い多孔性基材の細孔中に電解質ポリマーを充填したものである。多孔基材マトリックスのたがにより充填ポリマーの膨潤が抑制でき、含水率を維持した状態でも、他成分の透過を抑制する。また、耐熱性基材の細孔中にポリマーを埋め込めば、高温下でも基材骨格が膜の構造を維持し充填ポリマーの性能を発するはずである。さらに、膜面積変化も基材マトリックスにより抑制する。これにより電気透析用イオン交換膜に要求される、高いイオン交換容量、機械的強度を併せ持つ膜を開発する。

細孔フィリング膜構造による膨潤抑制に伴う膜選択透過性の向上、耐熱性の付与は、溶媒分離膜の分野ですでに実証している¹⁻³⁾。さらに、目的に応じた分離性能の付与を、細孔充填ポリマーの物性値および基材の機械的強度より予測し、計算により膜透過性を予測することにも成功している⁴⁻⁶⁾。また、燃料電池用の電解質膜としても開発が進んでいる⁷⁻¹¹⁾。これらの技術を電気透析用イオン交換膜の開発・設計へ応用する。

細孔フィリング膜の作成法としてプラズマ照射グラフト重合法および細孔内にモノマーを含浸した後にラジカル重合を行う充填重合法の2種類を用いた。プラズマはエネルギーが低く、基材の機械的強度などバルクの性質を変化させない特徴がある。上記で説明した無孔性フィルムに対する電子線グラフト重合法と比較すると、細孔フィリング膜では電解質の連続相が予め確保されており、また基材の機械的強度を維持したまま複合化する点が特徴である。

本研究では、基材・充填率・架橋剤濃度を変化させることにより含水率を制御し、含水率とイオン伝導性との相関を調べた。

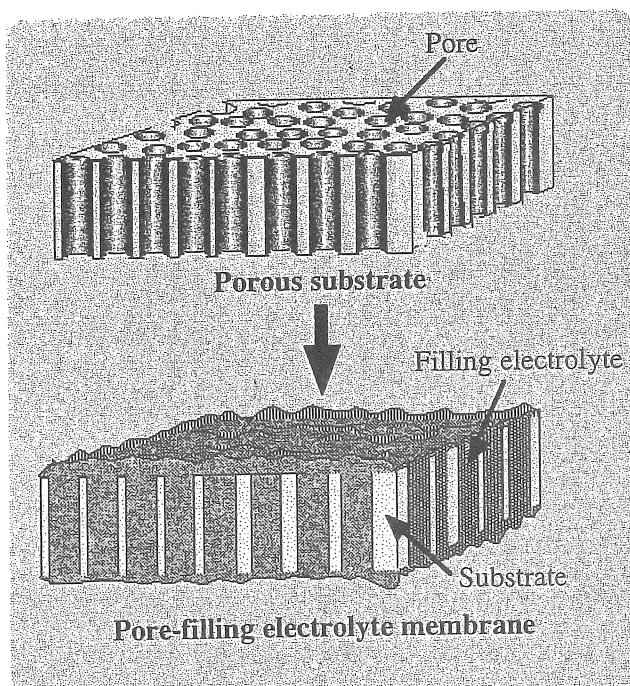


図1. 細孔フィリング膜の概念図

2. 実験

2.1 素材

基材として多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜(日東電工社製、PTFE:膜厚 70 μ m、細孔径 50nm)、多孔性架橋型ポリエチレン膜(日東電工社製、CLPE:膜厚 25 μ m、細孔径 100nm)、ポリイミド膜(宇部興産社製、PI:膜厚 30 μ m、細孔径 300nm)を用いた。充填ポリマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(ATBS:スルホン酸基濃度 4.5 mmol/g-dry polym.)を用いた。開始剤として水溶性アゾ系開始剤を用いた。

2.2 重合および製膜

細孔フィリング電解質膜の作成法として、モノマー含浸重合法を用いた。モノマー溶液に架橋剤および開始剤を混合し、基材細孔中に含浸した。その後、可視光照射により 20 分間重合反応を行った。温度は制御していない。さらに、50°Cのオーブン中に 1 時間放置し、重合反応を終了した。

作製した膜はそれぞれ水中で洗浄し、未反応モノマーおよび固定されていないホモポリマーを除去した。さらに大過剰の 1N-塩酸へ浸してイオン交換を行い、イオン交換水で十分に洗浄した後に、性能評価を行った。

充填率は以下の式で表した。

$$\phi_p = \frac{(w_{mem} - w_{sub})}{w_{sub}} \times 100 \quad (1)$$

w_{mem} : 乾燥重合膜重量、 w_{sub} : 基材重量

また、膜厚変化率 ϕ_{thick} および空孔率 ϕ_p は以下の式によりそれぞれ計算した。

$$\phi_{thick} = \frac{\delta^s - \delta^d}{\delta^s} \times 100 \quad (2)$$

δ^s : 膨潤時の膜厚、 δ^d : 乾燥時の膜厚

$$\phi_p = \left[1 - \frac{\left(\frac{w_{fp}^d}{\rho_{fp}} + \frac{w_{sub}^d}{\rho_{PTFE}} \right)}{V_{mem}^d} \right] \times 100 \quad (3)$$

w_{mem}^d = 膜重量、 w_{sub}^d = 基材重量、 w_{fp}^d = フィリングポリマー重量、 ρ_{fp} = 純粋な ATBS ポリマーの密度、 ρ_{PTFE} = 基材素材の密度、 V_{mem}^d = 膜厚と面積から計算した膜体積

2.3 含水率・膜面積変化率評価

作製した膜を 25℃ の水中に浸漬し、一昼夜保持した。膜を水中から取り出し、湿ろ紙法により表面に付着した余分な水を除き、その重量を測定した。フィリングポリマー中の含水率、 ϕ_w [%]、は以下の式により定義した。ただし、基材重量は予め除いている。

$$\phi_w = \frac{w_{fp}^s - w_{fp}^d}{w_{fp}^s} \times 100 \quad (4)$$

w_{fp}^s : 膨潤時のフィリングポリマー重量、 w_{fp}^d : 乾燥時のフィリングポリマー重量

また、水中での膜面積を測定し、膨潤状態と乾燥状態における膜面積変化率、 ϕ_s [%] を以下のように定義し、評価した。ここでは基材も含む膜全体の面積変化率である。

$$\phi_s = \frac{S_{swollen} - S_{dry}}{S_{dry}} \times 100 \quad (5)$$

$S_{swollen}$: 膨潤時の膜面積、 S_{dry} : 乾燥時の膜面積

2.4 イオン移動度測定

作製した膜を常温の水中で膨潤させた後、2枚の白金箔電極を膜に対して平行に接触させ、インピーダンス法によるイオン移動度測定を行った。結果が安定するまで測定を繰り返した。水温は、ほぼ 25℃ であった。

3. 結果および考察

3.1 細孔充填による構造変化

CLPE基材を用いたプロトン型細孔フィリング膜に関して、充填率による膜厚変化に関する結果を図2に示す。架橋剤濃度は1wt%である。充填率が100%とは、基材重量と同等の重量のフィリングポリマーが充填されたことを意味する。充填率が50%以下では、膜厚が基材の状態よりも収縮し、その後増加する。これは基材の空孔に充填したポリマーの密度が純粋なポリマー密度よりも低いために、膜が収縮したためと考えられる。充填率50%程度で、基材の膜厚に戻る。膜厚は充填率が50%以上になると基材厚よりも厚くなり、充填率の増加に対して単調に増加する。

同じ膜に関して、充填率と空孔率の関係を図3に示す。この空孔率は、充填ポリマーの密度が純粋なポリマーの密度と等しいと仮定して計算している。充填率が50%未満では充填ポリマーの密度が純粋なポリマーよりも低いために、空孔が空いていると計算される。充填率が50%付近で空孔率は0に近づく。充填率50%付近で充填ポリマー密度は純粋なポリマー密度に近づき、基材細孔がほぼ完全に充填される。この変化は、図2の膜厚変化と一致している。充填率50%以上では、細孔内に空孔は存在しないため、膜厚方向に膜が膨張する。

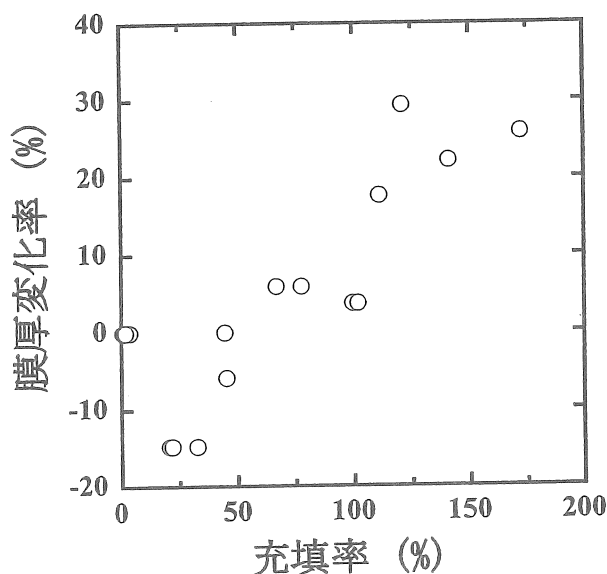


図2. CLPE基材を用いた細孔フィリング膜（プロトン型）に関する充填率と膜厚変化率の関係

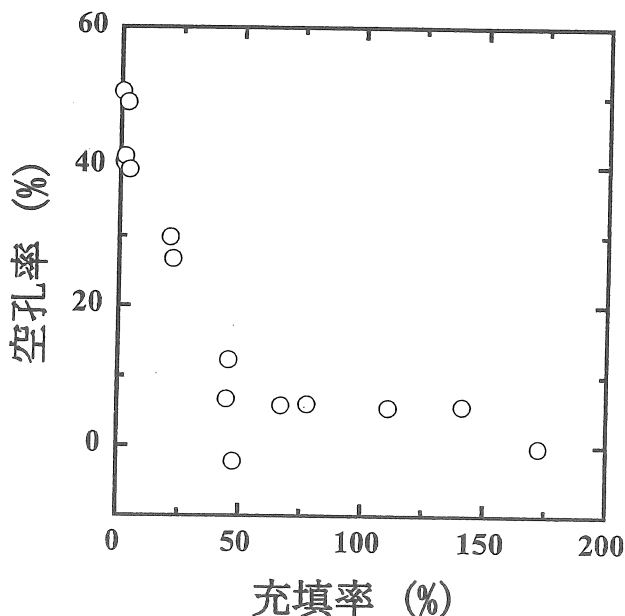


図3. CLPE基材を用いた細孔フィリング膜（プロトン型）に関する
充填率と空孔率の関係

3.2含水率変化

異なる基材を用いたときの充填率と膜含水率の関係を図4に示す。ただし、この含水率の計算では基材重量が除かれているため、膜含水率よりもかなり大きな値となる。架橋剤濃度は1wt%であり、プロトン型である。まず、CLPE基材に関して考察する。図2および3から分かるように充填率50%までは、細孔が充填されていく過程であり、含水率は充填率の増加に従って減少する。充填率が50%以上になると、細孔内はほぼ完全に充填され、細孔内のポリマー濃度はほぼ一定となり、含水率も充填率によって殆ど変化せず75%程度となる。

いずれの基材でも充填率50%程度までは充填率の増加に従い含水率が急激に減少し、それ以上の充填率では含水率の減少がなだらかとなる。CLPE基材と同様に、基材細孔がまず充填され、その後で、基材を膨張する方向へと充填が進む。基材の膨潤抑制制度を比較すると、PTFE<CLPE<PI基材の淳となる。ポリイミド基材の場合には、ポリイミドの分子鎖凝集力が強いために、細孔内に存在する電解質ポリマーの膨潤圧に打ち勝って、膨潤を抑制する。その含水率は60%程度までに抑制できる。充填率100%で考えれば、基材と充填ポリマー重量は等しいので、膜の含水率は40%程度となる。

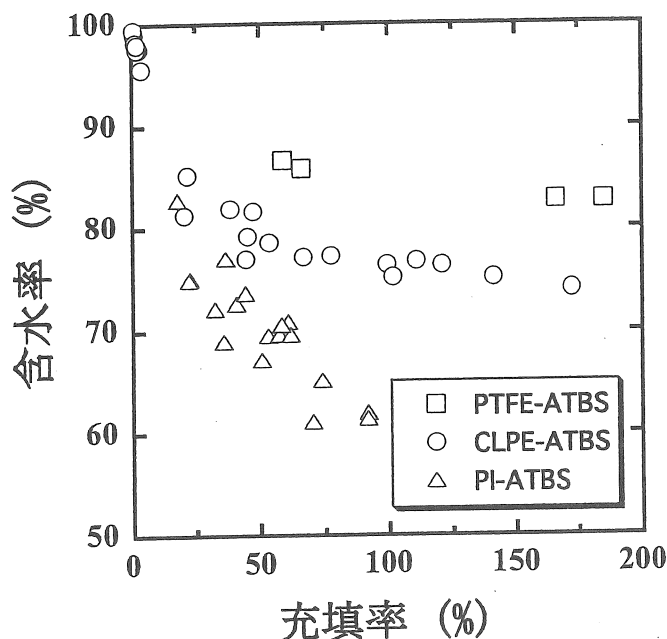


図4. 基材の異なる細孔フィリング膜の充填率と含水率の関係
(プロトン型、架橋剤濃度1wt%)

図5に基材の異なる細孔フィリング膜の充填率と膜面積変化率の関係を示す。CLPE基材の場合には、充填率50%までは細孔に充填していくため、乾燥状態で充填ポリマーの収縮が起こり、膨潤状態の膜面積は元の基材面積まで復元できるために、数字上は大きい値を示す。ここでは、この挙動は無視し、細孔内をポリマーがほぼ完全に充填する充填率50%以上の値で考える。市販されているナフイオン膜の膜面積変化率は、約25%であるが、CLPE基材を用いた細孔フィリング膜では変化率が数パーセントである。また、ポリイミド基材を用いた場合には、膨潤状態による膜面積変化は確認されなかった。これらの基材を用いれば、機械的にも強いイオン交換膜が作成できる。

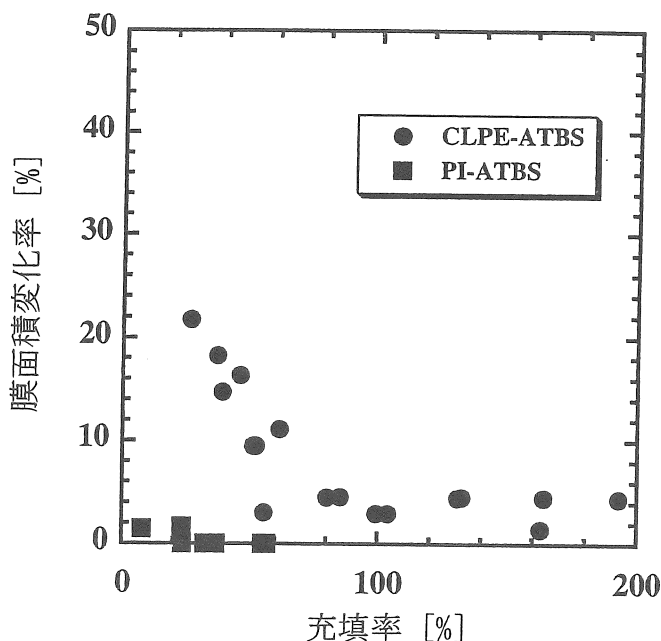


図5. 基材の異なる細孔フィリング膜の充填率と膜面積変化率の関係
(プロトン型、架橋剤濃度1wt%)

CLPE基材を用いた細孔フィリング膜に関して、架橋剤濃度を変化させたときの充填率と含水率の関係を図6に示す。架橋剤濃度が1%以下では、架橋剤濃度に依存せず充填率により含水率は決まる。しかしながら、架橋剤濃度を5%または10%と、極端に高くすると、架橋剤濃度の増加に従って含水率は抑制される。高密度ポリエチレン基材にポリメチルアクリレートを充填した場合の既往の研究結果では、基材による膨潤抑制効果は高く、同様の効果を架橋法により実現するためには、モノマーユニット10個に1個の架橋点が必要であることが示されている。今回の結果も、同様な結果で、架橋剤濃度を極端に高くしなければ、含水率に架橋剤濃度の影響は現れない。また、架橋剤濃度を5%以上にすると、充填ポリマーは架橋剤との共重合体と考えられ、水に対する溶解性も変化していることが考えられる。

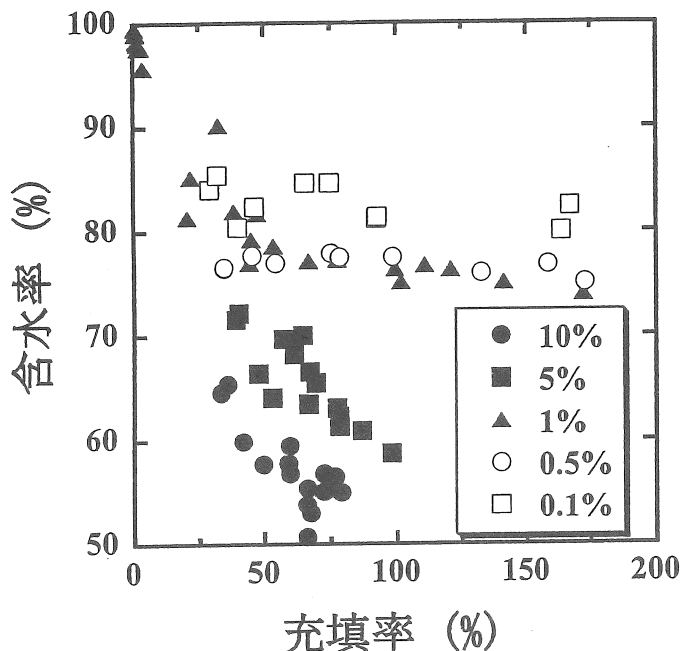


図6. 架橋剤濃度を変化させたときの充填率と含水率の関係
(CLPE基材、プロトン型)

CLPE基材を用い架橋剤濃度を変化させたときの充填率とイオン（プロトン）伝導率の関係を図7に示す。イオン伝導率は膜厚換算している。架橋剤濃度が1wt%以下の膜では、ほぼ同じ傾向を示す。これは、含水率に違いがないためである。充填率50%以下では、細孔中にまだ電解質ポリマーが充填し切れていないため、充填率の増加に従って急激にプロトン伝導率が増加する。充填率が50%以上になると、充填率の増加に対して、あまり大きくプロトン伝導率は増加しない。プロトン伝導率の若干の増加は、充填率50%以上では、膜の面積方向にも基材は膨張し、充填ポリマーが膜中に占める割合が増加しているためである。プロトンの伝導断面積が増えている。ただし、膜厚も増加するため、実質的なプロトン伝導度の増加はほとんど無い。

また、架橋剤濃度を極端に増加させると、含水率が低下することを図6で示したが、ここまで極端に架橋密度を増加させると、ポリマー鎖の運動性が抑制されることが考えられる。これは、イオン伝導性の低下に繋がると予想できる。

図7で比較すると、架橋剤濃度が5%または10%のときには、プロトン伝導性が低下し、値は0.1 S/cm以下となっている。市販されているイオン交換膜であるNafion膜のプロトン伝導性は、同一条件で0.08 S/cmである。架橋により膨潤を抑制すると、イオン伝導度を下げる結果となる。

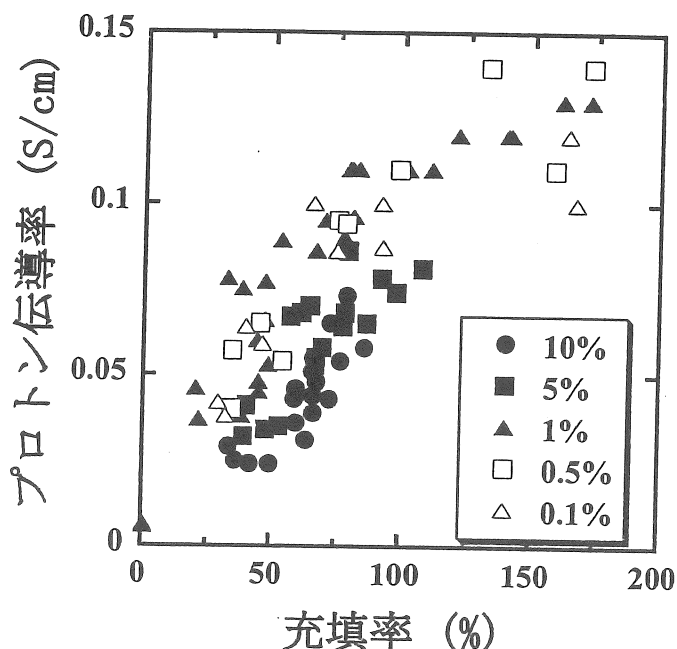


図7. 架橋剤濃度を変化させたときの充填率とイオン伝導率の関係 (CLPE基材、プロトン型)

4. 結言

3種類の基材およびポリ(ATBS)充填ポリマーを用いた細孔フィリング膜を作成・評価し、以下の結論を導いた。

- 1) 細孔充填には2種類のフェーズがある。充填率の低い領域では基材細孔中にポリマーが徐々に充填していき、その密度も純粋なポリマーの密度よりも低い、その結果、膜厚の収縮が観察される。ある充填率以上になると、基材細孔がほぼ完全に充填され、充填ポリマーの密度は純粋なポリマーの密度に達する。CLPE基材の場合、この充填度は50%程度であり、これ以上になると膜厚は単調に増加する。
- 2) 含水率は基材マトリックスにより抑制され、その強さはPTFE<CLPE<PI基材の序であった。通常架橋剤濃度域では架橋剤濃度は含水率に影響を与えないが、架橋剤濃度を極端に高くすると、含水率を抑制することができる。ただし、同時にプロトン伝導性も低下するため、有効な手段とはならない。
- 3) 機械的に強度の高い基材により膜膨潤を抑制すれば、高イオン移動度を維持したまま、膜面積変化率を0~数%にまで低下でき、実用的なイオン交換膜となる。
- 4) 以上の結果から強度が高く、イオン伝導性に優れた、細孔フィリング膜の開発条件が明確になった。

引用文献

- 1) T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, *Macromolecules*, 24, 5522 (1991).
- 2) T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1914 (1992).
- 3) T. Yamaguchi, T. Suzuki, T. Kai, S. Nakao, *J. Membrane Sci.*, 194, 217 (2001).
- 4) T. Yamaguchi, Y. Miyazaki, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 177 (1998)
- 5) B.-G. Wang, Y. Miyazaki, T. Yamaguchi, S. Nakao, *J. Membrane Sci.*, 164, 25 (2000)
- 6) B.-G. Wang, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Polymer*, 42, 5225 (2001)
- 7) Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Shin-ichi Nakao, *Advanced Materials*, in press (2003)
- 8) 山口猛央、笠原清司、中尾真一, *化学工学論文集*, 29, 159-163 (2003)
- 9) Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Shin-ichi Nakao, *J. Membrane Sci.*, 214(2), 283-292 (2003)
- 10) Takeo Yamaguchi, Hideki Hayashi, Seiji Kasahara, Shin-ichi Nakao, *Electrochemistry*, 70(12), 950-952 (2002)
- 11) Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair, Shin-ichi Nakao, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 1448-1453 (2002)

Design and development of pore-filling type ion-exchange membranes for electro dialysis

Takeo Yamaguchi

Department of Chemical System Engineering
The University of Tokyo

Summary

Most of polymer electrolyte membrane needs water for the ion migration, however, the membrane swelling leads to low mechanical strength. To control the membrane swelling and mechanical strength, we proposed a pore-filling membrane concept. This pore-filling ion-exchange membrane is composed of two materials: a porous substrate, and a graft or gel type polymer electrolyte that fills the pores of the substrate. The porous substrate is completely inert to liquids and has mechanically strong matrixes, and water can be contained in the filling polymer electrolyte for ion migration. The filling polymer exhibits ion conductivity, and the porous substrate matrix mechanically prevents excess swelling of the filling polymer. In addition, the substrate matrix restricts the change in membrane area from the dry to the swollen state. Changing the filling polymer ratio in the substrate, water uptake, dimensional stability and ion migration can be controlled.