

イオンビームによるナノ構造制御イオン交換膜の合成と海水濃縮への応用

八巻 徹也¹, 澤田 真一¹, 越川 博¹, 比嘉 充², 遠藤 宣隆²,
メッサーナ ディエゴ³, ドリオリ エンリコ⁴

¹量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所, ²山口大学大学院創成科学研究科,
³イタリア国立膜技術研究所, ⁴イタリア・カラブリア大学

概要 電気透析法による海水濃縮プロセスの高効率化は重要な課題であるため、低抵抗と高輸率を併せもつ新規なイオン交換膜が求められている。そこで本研究では、"イオンビーム照射グラフト重合法"という独自の手法を用いて、電気透析用の新しいナノ構造制御カチオン、アニオン交換膜(以下、それぞれ CEM, AEM とする)を合成した。この合成法では、高分子基材膜の重イオンビーム照射で潜在飛跡内に高密度で生成した励起活性種(ラジカルや過酸化物)に対し、カチオンまたはアニオン交換基に変換可能な官能基を有するモノマーをグラフト重合することで、荷電チャンネルを形成する。その後、電気透析セルを用いたモデル海水の濃縮試験に必要となる、ナノ構造制御 CEM, AEM のイオン輸送特性を調べた。

実験では、高崎量子応用研究所のサイクロトロン加速器からの 560 MeV ¹²⁹Xe イオンビームをエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜(25 μm 厚)に真空中で照射した。ETFE 膜 1 cm² 当たり照射した ¹²⁹Xe イオンの個数(フルエンス)は 3.0×10⁸あるいは 1.0×10⁹ 個であった。重イオンビーム照射 ETFE 膜をいったん大気中に取り出した後、*p*-スチレンスルホン酸エチル(EtSS)溶液、またはクロロメチルスチレン(CMS)溶液に浸漬し、Ar 雰囲気下、60°C でグラフト重合を行った。その後、それぞれ温水中における EtSS グラフト鎖の加水分解、トリメチルアンモニウム水溶液による CMS グラフト鎖の四級化を経て、ナノ構造制御 CEM, AEM を合成した。

ETFE 膜に対する EtSS, CMS のイオンビーム照射グラフト重合と、その後の加水分解、四級化が定量的に進行した結果、2.0~2.5 mmol/g までの広範囲でイオン交換容量が任意制御された CEM, AEM をそれぞれ得た。膜内に均一に進行する γ 線グラフト重合とは対照的に、局所的、かつ高密度なエネルギー付与が可能な重イオンビームでは、そのナノ構造制御性によって含水率の抑制と膜抵抗の低減が達成されるとともに、市販の CEM に迫る輸率も確認することができた。

このように、電気透析応用に有望なイオン輸送特性が見出されたことから、今後は実験条件の最適化によって、既存膜性能を凌駕する CEM, AEM の開発を進め、電気透析セルを用いたモデル海水の濃縮試験も視野に入れたい。

1. 研究目的

日本では、電気透析法によって海水を濃縮した後、濃縮海水の水分を蒸発させるという手順で食塩を生産している。海水濃縮工程では、カチオン交換膜(Cation Exchange Membrane, CEM)とアニオン交換膜(Anion Exchange Membrane, AEM)を交互に配置したセルに海水を供給して電気透析を行う。CEMとAEMのイオン伝導度が高いほど電解電圧を低減し、また輸率(=イオン選択

性)が高いほど濃縮海水の濃度を増大させることができる。海水濃縮技術は既に実用化されているものの、その効率のさらなる向上は重要な課題であるため、高いイオン伝導度と輸率を兼ね備えた新規の CEM, AEM の開発が現在でも盛んである。

過去に我々は、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所(量研機構高崎研)において、高分子薄膜の高エネルギー重イオンビーム照射で局所的に形成される

電子励起状態，すなわち潜在飛跡を利用して燃料電池用電解質膜を開発した^(1,4)。一般的な有機高分子における MeV 級重イオンビームの潜在飛跡は，直径が数十～数百 nm といわれており，この微小なナノスケールの円柱状領域だけに伝導性のカチオン，アニオン交換基を導入することができれば，その周囲の基材マトリックスは未改質なので，イオン交換容量を高めた高伝導度の CEM, AEM であっても含水による過度な膨潤や輸率の大幅な低下を抑制できると考えられる。また，この方法では照射条件を変えることでイオン伝導性部の割合，サイズなどを容易かつ精密に制御できることから，膜性能を任意に決められる。つまり，本手法はより自由度の高いアプローチといえるであろう。

本研究では，イオンビーム照射グラフト重合法という新しい手法によって，ナノ構造制御 CEM, AEM を合成し，電気透析からなる海水濃縮プロセスに応用することを目的とする。この合成法では，高分子基材膜の重イオンビー

ム照射で潜在飛跡内に高密度で生成した励起活性種(ラジカルや過酸化物)に対し，カチオンまたはアニオン交換基に変換可能な官能基を有するモノマーをグラフト重合することで，荷電チャネルを形成する(Fig. 1)。その後，電気透析セルを用いたモデル海水の濃縮試験に必要となる，ナノ構造制御 CEM, AEM の輸送特性として，膜抵抗と輸率を調べた。

2. 研究方法

2.1 高分子基材膜への重イオンビーム照射

照射実験は，量研機構高崎研が保有するイオン照射研究施設 (Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application, TIARA) 内の AVF (Azimuthally Varying Field) 型サイクロトロンで行った。高エネルギーに加速した重イオンビームは，複合材料耐環境性試験装置 (チャンバー) まで導き，照射に供した。実験の様子を Fig. 2 に示す。

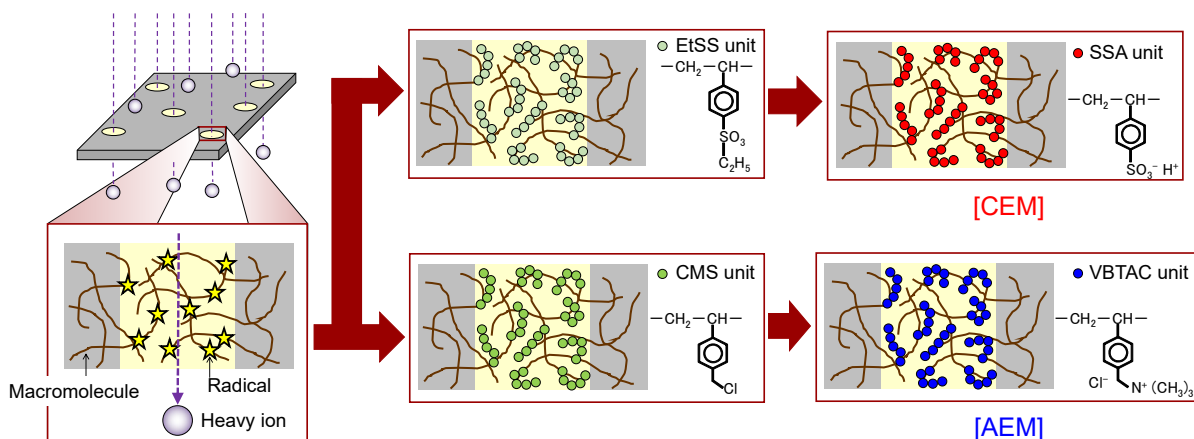


Fig. 1: Scheme for the preparation of our nano-structure controlled ion exchange membranes

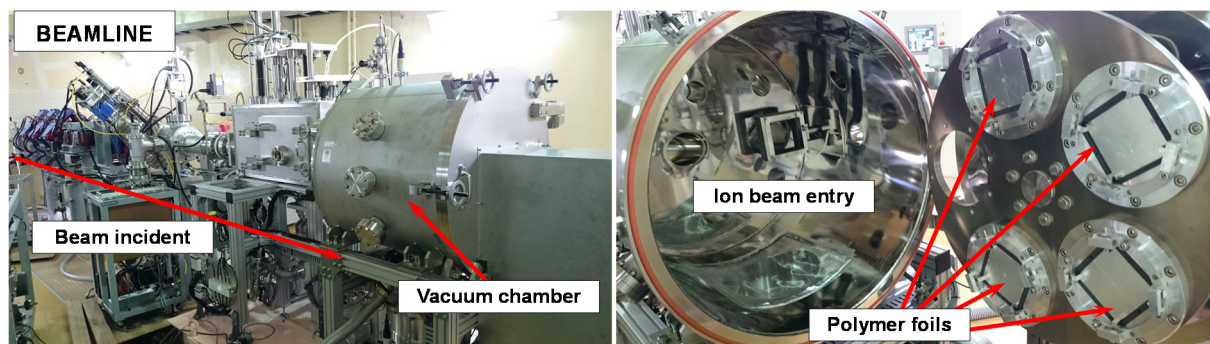


Fig. 2: Photographs for our ion-beam irradiation experiments at TIARA

高分子基材として、フッ素系高分子の一種であるエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)を用いた。その化学式を Fig. 3 に示す。厚さ 25 μm の ETFE 膜を 10 \times 10 cm の寸法に切り出し、膜表面をエタノールで拭いた後、オープンで 40 $^{\circ}\text{C}$ 、減圧下において 24 時間乾燥させ、グラフト重合前の乾燥重量 W_0 を測定した。この高分子膜をアルミプレートに貼り付け、560 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ などの重イオンビームを高真空下で照射した。イオンビーム照射の面密度に相当するフルエンスは任意に制御でき、ここでは 3.0×10^8 , 1.0×10^9 ions/cm 2 とした。

2. 2 イオンビーム照射グラフト法によるナノ構造制御 CEM, AEM の合成

イオンビーム照射後の ETFE 膜を *p*-スチレンスルホン酸エチル(EtSS)もしくはクロロメチルスチレン(CMS)モノマー溶液に浸漬して 60 $^{\circ}\text{C}$ で所定時間保ち、グラフト重合を行った。各モノマーの構造式を Fig. 4 に示す。EtSS グラフト重合の溶液は溶媒を 1,4-ジオキサン、濃度を 1 mol/L とし、CMS 溶液は溶媒を純水、トルエンの 2 種類、濃度を 50 vol% とした。すべての溶液は重合前に Ar バブリングで脱気した。グラフト重合後における膜の乾燥重量 W_1 を測定し、(1)式からグラフト率(Degree of grafting)を算出した。

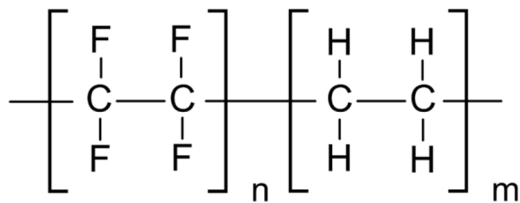


Fig. 3: Chemical structure of ETFE

$$\text{グラフト率 (\%)} = 100 \times (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

80 $^{\circ}\text{C}$ の純水への 24 時間浸漬により EtSS グラフト膜を加水分解することで CEM を作製した。一方、CMS グラフト膜をトリメチルアンモニウム水溶液に 30 $^{\circ}\text{C}$ で 20 時間浸漬することで四級化し AEM を得た。

合成した CEM, AEM を 0.1 mol/L KCl 水溶液の入ったサンプル管に浸漬し、それを 25 $^{\circ}\text{C}$ の設定温度で 24 時間振とうした。その後、作製した膜を純水に 30 分浸漬させ膜の洗浄を行った。次に、100 mL に秤量した 0.5 mol/L NaNO $_3$ 溶液の入った別のサンプル管に膜を浸漬し、再びそれを 25 $^{\circ}\text{C}$ の設定温度で 24 時間振とうした。振とうが終了したらサンプル管内の溶液を 750 μL 抽出し、Table 1 に示すイオンクロマトグラフを用いてカリウムイオン(K $^+$)または塩化物イオン(Cl $^-$)のモル濃度 C (mol/L) を算出した。その結果からイオン交換容量、0.3 mol/L KCl 水溶液に浸漬したときの膜重量から含水率を得た^(5,6)。

2. 3 γ 線照射による対照試料の合成

エタノールで表面を洗浄した ETFE 膜を 5 \times 5 cm に切り出し、40 $^{\circ}\text{C}$ 、減圧下において 24 時間乾燥させた後で、グラフト重合前の乾燥重量 W_0 を測定した。Fig. 5 に示すアン

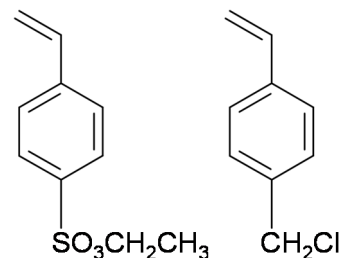


Fig. 4: Chemical structures of EtSS and CMS monomers

Table 1: Overview of our ion chromatography systems

	for cations (K $^+$)	for anions (Cl $^-$)
column	DIONEX $^{\text{®}}$ IonPac CS16	DIONEX $^{\text{®}}$ IonPac AS19
pump conductivity detector injector	DIONEX $^{\text{®}}$ ICS-1500	DIONEX $^{\text{®}}$ ICS-2000
autosampler	DIONEX $^{\text{®}}$ AS	DIONEX $^{\text{®}}$ AS

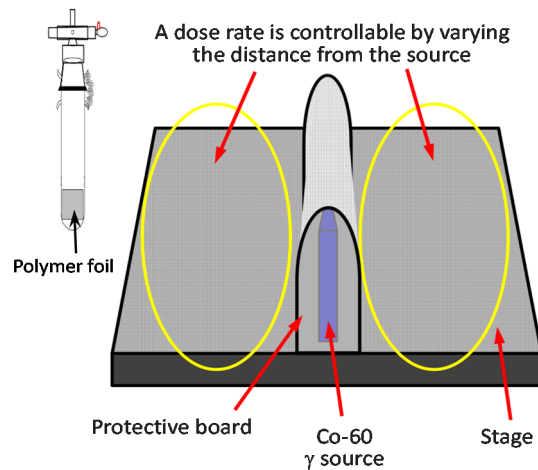


Fig. 5: Scheme for our γ -ray irradiation experiments before the grafting reactions

プル管にこの ETFE 膜を入れ、真空ポンプを用いて十分に脱気を行った。脱気後、量研機構高崎研にて、試料膜をアンプル管に封入した状態で γ 線を照射した。量研機構高崎研が保有するコバルト照射施設を利用し、線量 15 kGy (線量率 15 kGy/h で 1 時間) だけ照射した。Fig. 5 には照射実験の様子も示す。

2. 4 ナノ構造制御 CEM, AEM に対する輸送特性の評価

CEM および AEM の膜抵抗は、2 端子交流インピーダンス法によって測定した。膜を直径 15 mm の円形に切り抜き、0.5 mol/L NaCl 溶液に一晩浸漬させた。Fig. 6 に示す測定セルに切り抜いた膜を挟み、LCR メーターを用いて温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の条件下で抵抗値 R を測定した。同様の条件下において、膜を挟まない場合のブランク抵抗値 R_0 も測定し、(2)式を用いて膜抵抗を算出した。

$$\text{膜抵抗} = R - R_0 \quad (2)$$

3. 研究結果

3. 1 ETFE 膜へのイオンビーム照射グラフト重合

ETFE 膜は高機械的強度、耐薬品性などを備え、 γ 線や電子線を利用した放射線グラフト重合の実績も豊富にある⁽⁷⁻¹²⁾。ここでは、ETFE 膜へのイオンビーム照射グラフト重合に対する結果を γ 線による対照試料と比較しながら報告する。

Fig. 7, Fig. 8 は、それぞれ EtSS, CMS モノマーの 560 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ ビーム照射グラフト重合における反応時間とグラフト率の関係である。イオンビームのフルエンスや放射

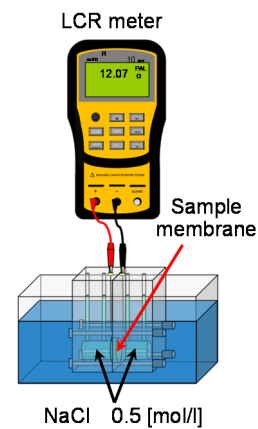


Fig. 6: Apparatus for measuring membrane resistances

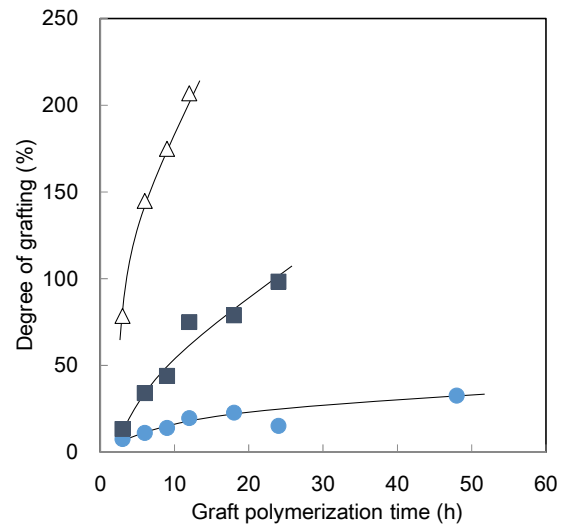


Fig. 7: Relationship between graft polymerization time and the degree of EtSS grafting at different fluences of 3.0×10^8 (\bullet) and 1.0×10^9 ions/cm 2 (\blacksquare). The data are compared with those of the conventional CEMs prepared by γ -ray grafting (Δ)

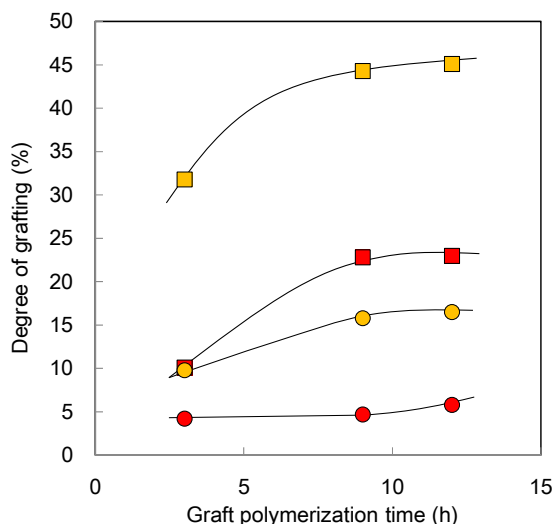


Fig. 8: Relationship between graft polymerization time and the degree of CMS grafting in toluene (●, ■) and water (○, □) solvents and at different fluences of 3.0×10^8 (●, ○) and 1.0×10^9 ions/cm² (■, □)

線の種類によらず、重合時間の経過に伴いグラフト率が増加した。これは放射線の照射により、ETFE 膜に十分なラジカル、過酸化物が生成できたことを示している。 $^{129}\text{Xe}^{26+}$ ビームと γ 線の照射で EtSS のグラフト率を比較すると、同程度の吸収線量 (15 kGy) を有しているにも関わらず、 γ 線の方が 3 倍以上も高いことがわかった。これは、 γ 線照射が膜全体に均一になされているのに対し、イオンビーム照射は局所的、かつ高密度なエネルギー付与を伴うため、ラジカル同士の再結合反応によりラジカル密度が低下したことが原因と考えられる。一方、疎水性である CMS モノマーのグラフト重合では、極性の大きく異なる二種の溶媒、すなわち良溶媒のトルエンと貧溶媒の純水を用いた。 1.0×10^9 ions/cm² のフルエンスで照射した場合、最高のグラフト率はトルエンで 23%、純水で 45%であった。CMS が溶媒に溶解しない貧溶媒のとき、CMS はより親和性の高い物質、ここでは同じ疎水性の ETFE 膜との相互作用がグラフト重合の駆動力として働く可能性が考えられる。貧溶媒中のグラフト重合は、モノマーが溶媒に溶解しないので溶液が均一になりにくいという問題を有しており、反応の制御には細心の注意が必要である。

イオンビームのフルエンスの違いで比較すると、 3.0×10^8 ions/cm² で照射したとき、48 時間のグラフト重合でもグラフト率は最高で 33%であったのに対し、 1.0×10^9 ions/cm²

の照射では 24 時間の反応で 98%と約 3 倍のグラフト率にまで達した。照射に伴い ETFE 膜中のラジカルの総数がフルエンスにほぼ比例して増大していることを示している。後の第 4 章で計算されるとおり、フルエンス 1.0×10^9 ions/cm² の場合、グラフト重合が進行する潜在飛跡が膜全体に占める割合は 50%近くになり、飛跡同士の重なりも無視できなくなる。したがって、これ以上のフルエンスの増大は、ナノ構造制御による含水膨潤や輸率低下の抑制という本研究の膜設計指針に合致しなくなる可能性が高く、 1.0×10^9 ions/cm² をフルエンスの最高値であることを見出すことができた。

3. 2 イオンビーム照射グラフト重合による CEM と AEM の合成

Fig. 9, Fig. 10 は、それぞれ EtSS, CMS の $^{129}\text{Xe}^{26+}$ ビーム照射グラフト重合膜におけるグラフト率とイオン交換容量の関係を示す。イオンビームのフルエンスや放射線の種類によらず、グラフト率とともにイオン交換容量が増加した。EtSS ユニットの加水分解によるスルホン酸基への変換反応を仮定することでイオン交換容量を計算すると、実験値とほぼ一致したことから、本研究の条件下における加水分解の十分な進行が示唆された。一方、CMS ユニットの四級化についても、イオン交換容量、及び反応に伴う膜の重量増加の両方が予測される反応の結果と矛盾せず、定量的な進行が確認できた。以上のように、CEM, AEM に関係なく、グラフト鎖中のモノマーユニットにおける化学変換が問題なく起こったことから、グラフト率の変化によるイオン交換容量の広範囲で任意な制御が達成できた。

3. 3 合成した CEM と AEM の含水率

Fig. 11, Fig. 12 は、それぞれ EtSS, CMS モノマーの 560 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ ビーム照射グラフト重合により得られた CEM, AEM におけるイオン交換容量と含水率の関係である。イオンビーム及び γ 線、どちらの放射線においてもイオン交換容量の増加に伴い含水率が増加した。これは、イオン交換基の導入、膜内密度の増大に伴い、浸透圧による水の取込みが顕著になった結果と考えられる。

γ 線グラフト重合によるイオン交換膜と比較すると、イオン交換容量の変化に対する含水率の増大量、すなわち **Fig. 11, Fig. 12** の実験値を直線近似したときの傾きは、 $^{129}\text{Xe}^{26+}$ ビーム照射グラフト重合により小さくなった。また、照射フルエンスの違いで見ると、この傾向は低フルエンス

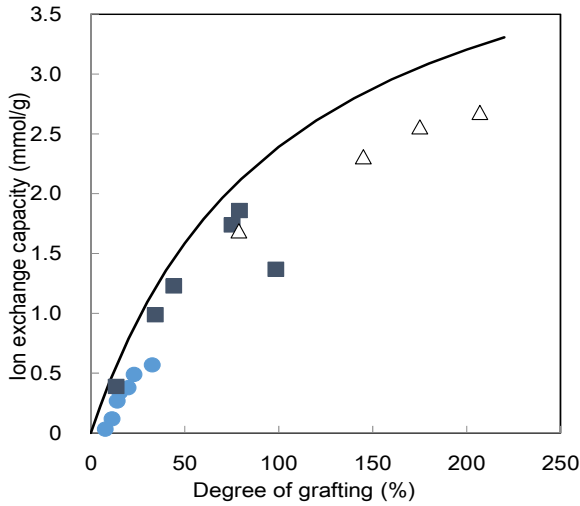


Fig. 9: Relationship between the degree of the EtSS grafting and the ion exchange capacity of the CEMs prepared at different fluences of 3.0×10^8 (●) and 1.0×10^9 ions/cm² (■). The data are compared with those of the conventional CEMs prepared by γ -ray grafting (Δ). The solid line represents the theoretical values of the ion exchange capacities, which are calculated on the basis of the assumption that the hydrolysis reaction occurred quantitatively.

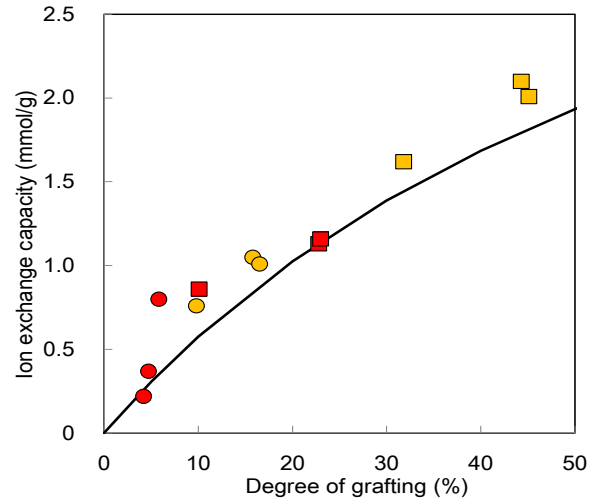


Fig. 10: Relationship between the degree of the CMS grafting in toluene (●, ■) and water (○, □) solvents and the ion exchange capacity of the CEMs prepared by at different fluences of 3.0×10^8 (●, ○) and 1.0×10^9 ions/cm² (■, □). The solid line represents the theoretical values of the ion exchange capacities, which are calculated on the basis of the assumption that the quaternization occurred quantitatively.

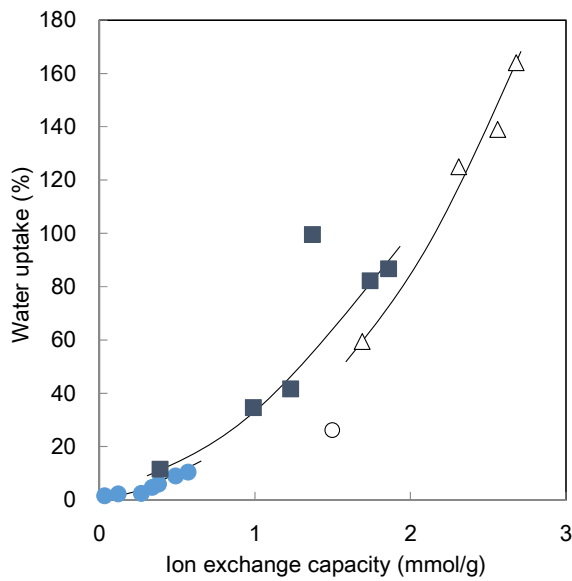


Fig. 11: Relationship between the ion exchange capacity and water uptake for our nano-structure controlled CEMs prepared at different fluences of 3.0×10^8 (●) and 1.0×10^9 ions/cm² (■). The data are compared with those of the conventional CEMs prepared by γ -ray grafting (Δ) and a commercially-available Neosepta CMX membrane (○).

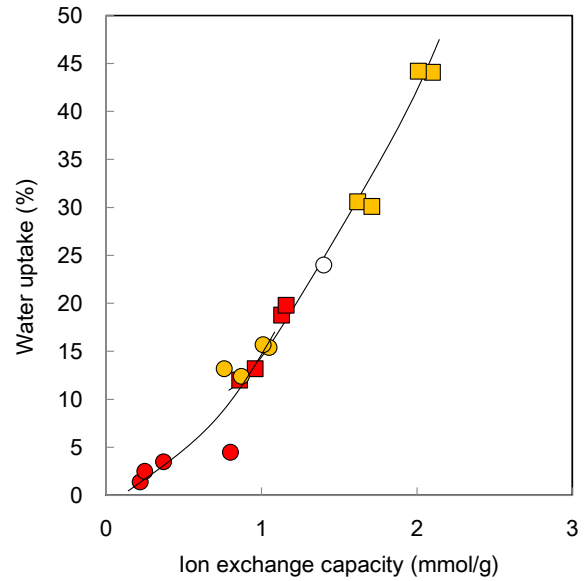


Fig. 12: Relationship between the ion exchange capacity and water uptake for our nano-structure controlled AEMs prepared by the CMS grafting in toluene (●, ■) and water (○, □) solvents and at different fluences of 3.0×10^8 (●, ○) and 1.0×10^9 ions/cm² (■, □). The data are compared with those of a commercially-available Neosepta AMX membrane (○).

で顕著であり、例えば γ 線グラフト重合の結果からフルエンス 1.0×10^9 ions/cm² で 1/3, 3.0×10^8 ions/cm² では 1/5 にまで大きく低下した。これらの結果は、膜内に均一に進行する γ 線グラフト重合と対照的に、局所的、かつ高密度なエネルギー付与が可能な重イオンビームでは、最初の狙いどおりにそのナノ構造制御性によって膨潤が十分に抑制されていることを示している。また、フルエンスの低い 3.0×10^8 ions/cm² で含水率が最小であったことから、できる限り低いフルエンスで高分子基材膜の特性を残すと同時に、潜在飛跡一つひとつに如何に多くのグラフト鎖を導入し膜抵抗を低減するかが本研究の膜設計における鍵となる。

市販の Neosepta CMX, Neosepta AMX ((株)アストム製)と比較した場合、 3.0×10^8 ions/cm² のフルエンスでは含水抑制は十分であるが、イオン交換容量を大幅に高めるためのグラフト重合条件(例えば重合の時間や溶媒など)の検討が不可欠であることが明らかになった。

3. 4 合成した CEM と AEM の輸送特性

Fig. 13, Fig. 14 は、それぞれ EtSS, CMS モノマーの 560 MeV ¹²⁹Xe²⁶⁺ビーム照射グラフト重合により得られた CEM, AEM における含水率と膜抵抗の関係である。イオ

ンビームのフルエンスや放射線の種類によらず、含水率の増加とともに膜抵抗が減少した。これは、イオン伝導とともに含水も促進するイオン交換基の量(すなわちイオン交換容量)が増加したこと、含水に伴う膨潤により膜構造が散漫になることに起因すると考えられる。

γ 線グラフト重合による CEM, AEM と比較すると、含水率の抑制は顕著であるが、膜抵抗の増大はそれほど大きくなかった。フルエンスの違いで見ると、低フルエンスほど含水率を低下させることができる一方、膜抵抗が大きく上昇した。市販の Neosepta CMX は含水率 27%, 膜抵抗 $3.0 \Omega \text{ cm}^2$ を示し、それよりも高性能と言えるのは、 3.0×10^8 ions/cm² のより低いフルエンスで得られた高イオン交換容量の CEM であった。例えば、イオン交換容量が 0.49, 0.57 mmol/g においてそれぞれ含水率が 9, 10%, 膜抵抗が 0.9, $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ であった。

最後に、輸率については、0.8 以下という非常に低い場合もあった一方で、市販の CEM である Neosepta CMX に迫る例もあった。このように、ナノ構造制御 CEM, AEM の合成に成功しただけでなく、それらの電気化学特性の評価を行うことで、電気透析应用到有望な膜性能(膜抵抗と輸率)が達成できる見通しを得た。

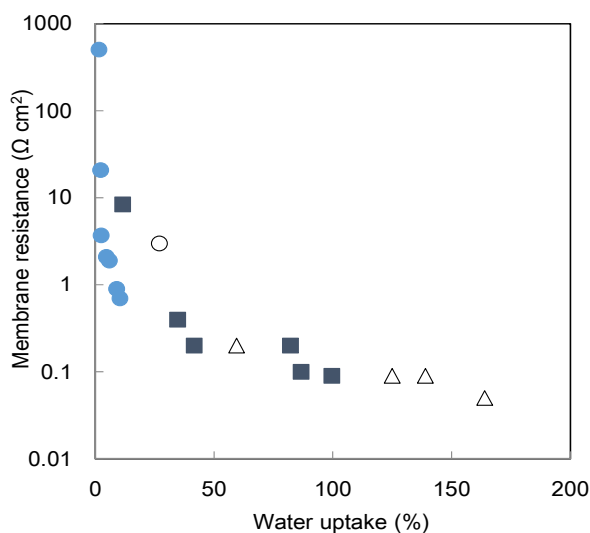


Fig. 13: Relationship between the water uptake and membrane resistance for our nano-structure controlled CEMs prepared at different fluences of 3.0×10^8 (●) and 1.0×10^9 ions/cm² (■). The data are compared with those of the conventional CEMs prepared by γ -ray grafting (△) and a commercially-available Neosepta CMX membrane (○).

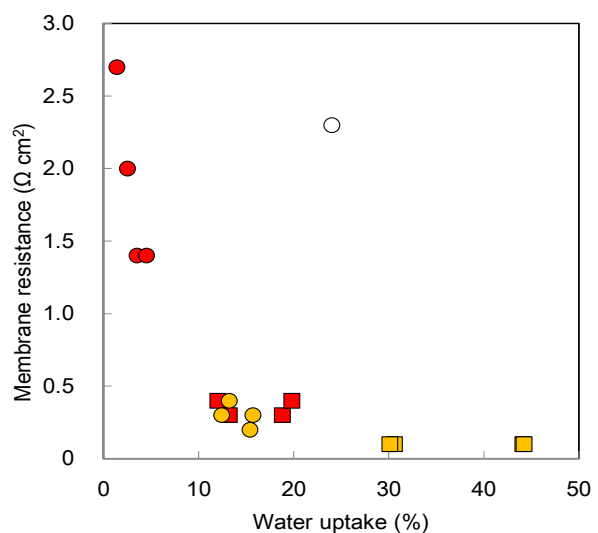


Fig. 14: Relationship between the water uptake and membrane resistance for our nano-structure controlled AEMs prepared by the CMS grafting in toluene (●, ■) and water (○, □) solvents and at different fluences of 3.0×10^8 (●, ○) and 1.0×10^9 ions/cm² (■, □). The data are compared with those of a commercially-available Neosepta AMX membrane (○).

4. 考 察

本研究で合成したナノ構造制御 CEM, AEM の性能向上に重要なのは、フルエンスをできる限り低くすることで高分子基材膜の特性を残すことであり、そのためにイオン伝導性部に相当する潜在飛跡の体積分率を概算する必要である。560 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ ビームを ETFE 膜に照射したとき、Katz ら⁽¹³⁾や Chatterjee⁽¹⁴⁾による飛跡構造モデルによれば、1 kGy を線量しきい値として飛跡直径は 250 nm 程度と計算される。この値から、以下の式を用いて潜在飛跡の体積分率(膜表面から見たときの面積分率と同様)を計算した。

$$\text{体積分率} = \pi (\varphi_{\text{Xe}} / 2)^2 \times \rho_{\text{ion}} \quad (3)$$

φ_{Xe} : ETFE 膜における 560 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ の潜在飛跡直径 (nm)

π : 円周率 (-)

ρ_{ion} : フルエンス (ions/cm²)

結果はフルエンス 3.0×10^8 , 1.0×10^9 ions/cm² でそれぞれ約 14, 48%であった。その模式図を Fig. 15 に示す。フルエンスがグラフト率の最高値や含水率に及ぼす影響には、この値を使って考えるとわかりやすい。例えば、第3章1節にあったように、フルエンス 1.0×10^9 ions/cm² におけるグラフト率の最高値は 3.0×10^8 ions/cm² の場合と比較して約 3 倍であり、この結果は体積分率の差とほぼ一致する。また第3章3節では、イオン交換容量の変化に対する含水率の増大量が、 γ 線グラフト重合の結果からフルエンス

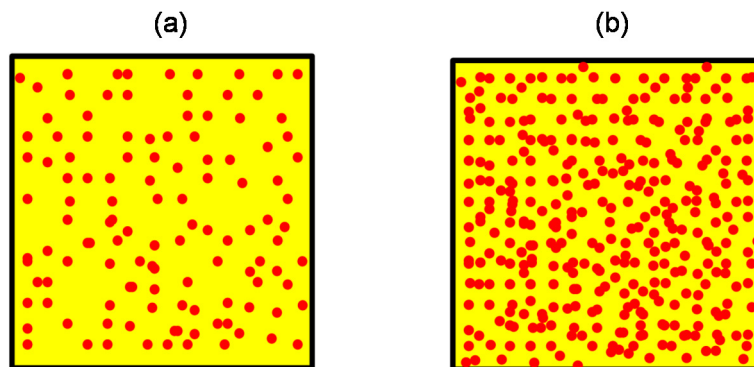
1.0×10^9 ions/cm² で 1/3, 3.0×10^8 ions/cm² では 1/5 にまで大きく低下しており、体積分率の増加により高分子基材膜の特性が消失していく様子が明確である。

5. 今後の課題

イオンビーム照射グラフト重合法という新しい手法によりナノ構造制御 CEM, AEM の合成に成功するとともに、それらの電気化学特性の評価を行うことで、電気透析応用に有望な膜抵抗と輸率が達成できる見通しを得た。したがって、次なる段階として、実験条件の最適化を図ることによって、既存膜より低い抵抗 (< 3 Ω cm²) と高い輸率 (> 0.97) を有する CEM, AEM の開発を進める。また、得られた CEM, AEM を電気透析セルに組み込み、モデル海水の濃縮試験を実施する。

6. 文 献

- 1) T. Yamaki, Y. Kozone, A. Hiroki, M. Asano, H. Kubota and M. Yoshida, *ECS Trans.*, **3**, 103 (2006).
- 2) T. Yamaki, Y. Kozone, A. Hiroki, K. Hosoi, M. Asano, H. Kubota and M. Yoshida, *Electrochemistry*, **75**, 175 (2007).
- 3) For review, T. Yamaki, M. Asano and M. Yoshida, *Current Developments of Radiation-Induced Graft in Membranes*, T. Xu ed., pp. 1-49 (2008).
- 4) For review, T. Yamaki, *J. Power Sources*, **195**, 5848 (2010).



● : イオンビーム飛跡(ETFE膜中の560 MeV ^{129}Xe の場合: **250 nm**)

Fig. 15: Scheme for the distribution of 560 MeV ^{129}Xe ion tracks per unit area.
(a) 3.0×10^8 and (b) 1.0×10^9 ions/cm²

- 5) M. Higa, M. Goto, T. Yamaki, S. Sawada, H. Koshikawa and A. Kitamura, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **71**, 37 (2017).
- 6) 後藤光暁, イオン照射グラフト重合法によるナノ構造制御イオン交換膜の作製, 山口大学大学院理工学研究科修士論文 (2017).
- 7) T. Yamaki, M. Asano, Y. Maekawa, Y. Morita, T. Suwa, J. Chen, N. Tsubokawa, K. Kobayashi, H. Kubota and M. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 403 (2003).
- 8) T. Yamaki, K. Kobayashi, M. Asano, H. Kubota and M. Yoshida, *Polymer*, **45**, 6569 (2004).
- 9) T. Yamaki, J. Tsukada, M. Asano, R. Katakai and M. Yoshida, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **4**, 56 (2007).
- 10) H. Ben youcef, L. Gubler, T. Yamaki, S. Sawada, S. Alkan Gürsel, A. Wokaun and G.G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B532 (2009).
- 11) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki and M. Yoshida, *J. Membr. Sci.*, **269**, 194 (2006).
- 12) 澤田真一, 八巻徹也, 浅野雅春, 吉田勝, *高分子論文集*, **63**, 149 (2006).
- 13) R. Katz, K.S. Loh, L. Baling and G.-R. Huang, *Rad. Eff. Def. Solids*, **114**, 15 (1990).
- 14) A. Chatterjee, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **280**, 439 (1989).

Preparation of Nano-Structure Controlled Ion-Exchange Membranes by Ion Beams and Their Application to Seawater Concentration

Tetsuya YAMAKI¹, Shin-ichi SAWADA¹, Hiroshi KOSHIKAWA¹, Mitsuru HIGA²,
Nobutaka ENDO², Diego MESSANA³, Enrico DRIOLI⁴

¹National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology,

²Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,

³Institute on Membrane Technology, Italian National Research Council,

⁴School of Engineering, The University of Calabria (Italy)

Summary

Until recently, many researchers have been developing better ion-exchange electro dialysis membranes for applications to a seawater concentration process. The present study deals with the preparation of nano-structure-controlled cation- and anion-exchange membranes (CEMs and AEMs) by a so-called ion-track grafting technique. This new technique involves irradiation of a polymer substrate with a MeV-GeV heavy-ion beam and the graft polymerization into the resulting latent tracks. If the ion-exchange groups are introduced only into the nano-sized cylindrical tracks, the surrounding substrate matrix without any modifications is expected to mechanically prevent any excess swelling, thereby improving ion transport properties.

A 25- μm -thick poly (ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) (ETFE) film was irradiated with a 560 MeV ¹²⁹Xe ion beam. The irradiated ETFE films were immersed in grafting solutions of ethyl *p*-styrenesulfonate (EtSS) and chloromethyl styrene (CMS) and then afforded to hydrolysis and quaternization of the grafted chains for the preparation of CEMs and AEMs, respectively. Not only the EtSS and CMS grafting reactions but also the following hydrolysis and quaternization proceeded quantitatively, resulting in the preparation of the CEMs and AEMs with controlled ion exchange capacities up to 2.0-2.5 mmol/g.

The water uptake and resistance were lower for our ion-track grafted CEMs and AEMs than for the conventional γ -ray-grafted membranes, and strikingly the transport number was also comparable to that of a commercially-available membrane. This would be because local and high-density energy deposition due to the ion beam enabled us to control the membrane structure in a nanometer scale. The track diameter was theoretically estimated to be ca. 250 nm, and the volume percentage of the tracks was only 14% at a fluence of 3.0×10^8 ions/cm². A key for success here is to achieve high graft levels in as small a number of tracks as possible.