

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 II

八巻 徹也¹, 澤田 真一¹, 越川 博¹, 比嘉 充², 遠藤 宣隆²,
安川 政宏², ドリオリ エンリコ³

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・カラブリア大学

概要 海水濃縮製塩法における電気透析プロセスの高効率化に向けて、低い抵抗と高い輸率を併せもつ新規なイオン交換膜が求められている。我々は、"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)を合成している。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、荷電チャンネルを形成する。今年度は、合成した CEM, AEM に対してイオン輸送特性の評価を進めるとともに、照射する重イオンビームの種類を変化させ潜在飛跡のナノ構造制御性に関する知見を取得した。また、実際に電気透析セルを用いたモデル海水の濃縮試験を実施した。

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, または 310 MeV ⁸⁴Kr イオンビームを 25 μm 厚のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜に真空中で照射した。ETFE 膜 1 cm² 当たり照射した ¹²⁹Xe, ⁸⁴Kr イオンの個数(フルエンス)は 3.0×10⁸~1.0×10⁹ 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。

透過型電子顕微鏡を用いて CEM, AEM の断面観察を行ったところ、垂直に貫通する円柱状の荷電チャンネル構造が形成され、異なるイオンの照射によってその直径を制御可能であることが明らかになった。このような高いナノ構造制御性によって、現行膜を凌駕する輸送特性、すなわち膜抵抗 < 2.0 Ω cm², 輸率 > 0.98 が実現するとともに、モデル海水を用いた濃縮試験で濃縮濃度を従来よりも高めることができた。

今後は、濃縮性能、特に濃縮濃度、セル電圧、不純物イオン(Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻)の排除性などを一層向上させることを目指し、海水濃縮試験を進める予定である。輸送特性と濃縮性能の相関を検討し、実験条件の最適化を図ることによって、イオンビーム照射によるナノ構造制御 CEM, AEM の実用可能性を見極めるとともに、最高濃縮性能への到達に挑みたい。

1. 研究目的

日本における食塩生産は、電気透析法により得られた濃縮海水の水分を蒸発させるという手法で行われている。海水濃縮の工程では、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 の膜抵抗が低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、低い膜抵抗と高い輸率を兼ね備えた新規 CEM, AEM の開発が現在でも盛んである。

これまでに、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)は、高エネルギー重イオンビーム照射による局所的電子励起で形成される高分子薄膜の潜在飛跡を利用して、燃料電池のイオン伝導体に応用可能なCEMおよびAEMを開発した⁽¹⁻⁴⁾。その合成手順の一例をFig. 1に示す。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。

我々は、平成 28 年度の当該助成研究において、このいわゆる“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るナノ構造制御 CEM, AEM の合成と海水濃縮プロセスにおける電気透析膜への応用に関する研究に着手した。その結果、膜内に一様に進行する 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、その構造制御能によって含水率の抑制と膜抵抗の低減が達成され、電気透析応用に有望なイオン輸送特性が示唆された⁽⁵⁻⁷⁾。

そこで本研究では、ナノ構造制御 CEM, AEM の両方に対してイオン輸送特性の評価を進め、膜抵抗と輸率の関係を明らかにするとともに、照射する重イオンビームの

種類を変化させ潜在飛跡のナノ構造制御性に関する知見を取得した。このような合成条件の最適化に資する試みと並行して、実際にナノ構造制御 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した。

2. 研究方法

2. 1 イオンビーム照射グラフト重合法によるナノ構造制御 CEM, AEM の合成

イオン照射実験は、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. 2に示す。厚さ 25 μm の ETFE 膜を 10 \times 10 cm の寸法に裁断し、膜表面をエタノールで拭いた後、40 $^{\circ}\text{C}$ の減圧下で 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}Xe または 310 MeV ^{84}Kr 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 から 1.0×10^9 ions/cm 2 の範囲で変化させた。

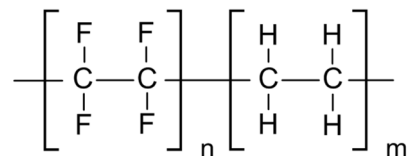


Fig. 2: Chemical structure of ETFE

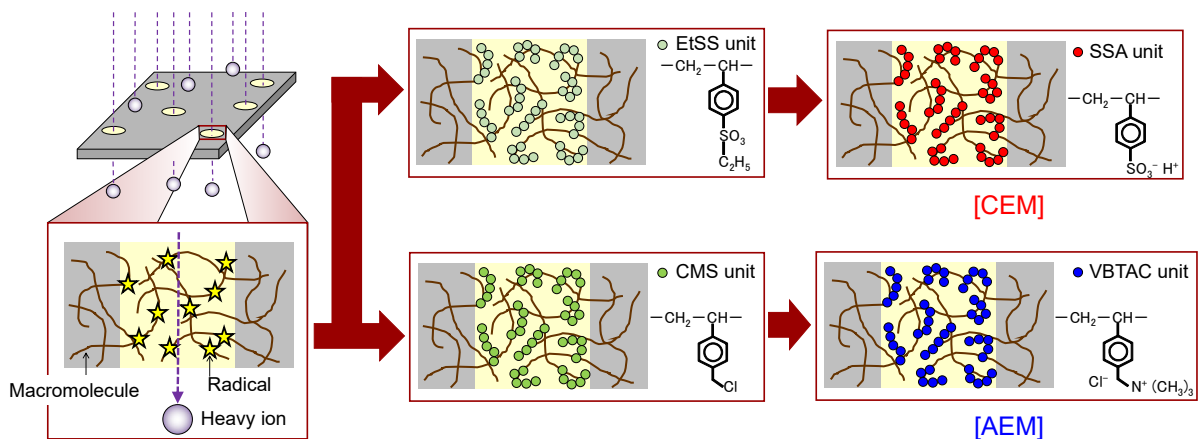


Fig. 1: Scheme for the preparation of our nano-structure controlled ion-exchange membranes

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°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. 3 に示す。EtSS のグラフト重合では, 溶媒を 1,4-ジオキサン, モノマー濃度を 1 mol/L とした。CMS のグラフト重合では, 溶媒を純水またはトルエン, モノマー濃度を 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。

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

次いで, EtSS グラフト膜を 80°C の純水に 24 時間浸漬し, EtSS ユニートを加水分解することで CEM を得た。一方, CMS グラフト膜を室温の 30 wt% トリメチルアンモニウム水溶液に 16 時間浸漬し, CMS ユニートを四級化することで AEM を得た。

合成した CEM, AEM を 0.1 mol/L KCl 水溶液に 25°C で 24 時間浸漬し, CEM と AEM の対イオンをそれぞれ K^+ と Cl^- に変換した。次に, CEM と AEM を 100 mL に秤量した 0.5 mol/L $NaNO_3$ 水溶液に 25°C で 24 時間浸漬し, 対イオンをそれぞれ Na^+ と NO_3^- に変換した。 $NaNO_3$ 水溶液から採取した試料液 (750 μ L) 中の K^+ と Cl^- の濃度をイオンクロマトグラフによって測定し, その結果からイオン交換容量を求めた^(5,6)。

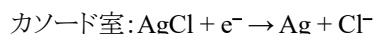
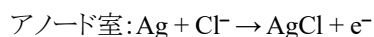
2.2 ナノ構造制御 CEM, AEM に対する輸送特性の評価

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 の円形に裁断し, 0.5 mol/L $NaCl$ 水溶液に一晩浸漬させた。Fig. 4 (左) の 2 室型セルの中央に膜試料を配置し, 両室を 0.5 mol/L

$NaCl$ 水溶液で満たした。LCR メーター (A&D, AD-5827) を用いて周波数 10 kHz の条件下で温度 $25 \pm 0.1^\circ C$ での抵抗値 R を測定した。同条件下で, 膜試料を挟まない場合のブランク抵抗値 ($NaCl$ 水溶液のみの抵抗値) R_0 も測定し, (2) 式から正味の膜抵抗を算出した。

$$\text{膜抵抗} = (R - R_0) / SS: \text{有効膜面積} \quad (2)$$

輸率の測定では, Fig. 4 (右) に示す, 2 室型セルの中央に膜試料を配置し, 両室に 0.5 mol/L の $NaCl$ 水溶液を満たした。直流電源装置 (菊水電子工業, PMC35-2A) により 10 mA/cm² の電流を所定時間流して (回路を流れた全電荷は Q) 電気透析を行い, 透析前後におけるカソード室の $NaCl$ 物質量の増加量 ΔN を測定した。電気透析中, アノード室とカソード室の銀/塩化銀電極では以下の反応が起こる。



膜試料が CEM のとき, 1 個の Na^+ が膜透過すればカソード室の $NaCl$ が 1 個増える。膜試料が AEM のとき, 1 個の Cl^- が膜透過すればカソード室の $NaCl$ の量は変化しない。以上より, CEM と AEM の輸率は, それぞれ (3) 式と (4) 式から算出できる。

$$\text{輸率 (CEM)} = \Delta N / Q \quad (3)$$

$$\text{輸率 (AEM)} = 1 - \Delta N / Q \quad (4)$$

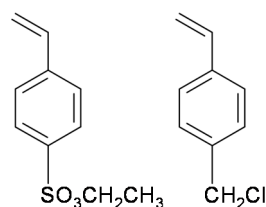


Fig. 3: Chemical structures of EtSS and CMS monomers

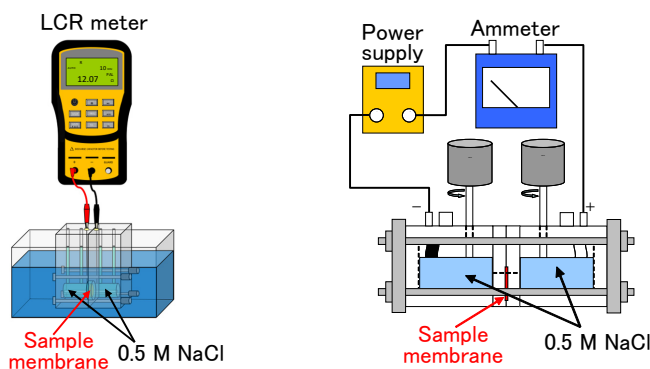


Fig. 4: Apparatus arrangement for measuring membrane resistances (left) or transport numbers (right)

2.3 電子顕微鏡によるナノ構造制御 CEM, AEM の形状観察

膜試料をエポキシ樹脂で包埋した後、ウルトラマイクローム(Leica, EM UC7)を用いて厚さ 100 nm の薄片に切離した。四酸化ルテニウム(0.5%)で薄片を蒸気染色することで観察試料を作製した。電界放出型透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL, JEM-2100F)で試料の観察を行い、また TEM に接続されたエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)(JEOL, JEM-2300)を用いて元素分布を調べた。

2.4 ナノ構造制御 CEM, AEM を用いた海水濃縮電気透析試験

海水濃縮電気透析装置の概要を Fig. 5 に示す。本装置は、脱塩室と濃縮室、電極の位置する極室から構成される。この図では CEM と AEM が 2 枚ずつ装着されているが、実際の装置では CEM・AEM 組で 6 対装着できる仕様となっている。電気透析の有効膜面積は 8.0 cm² (2.0 cm × 4.0 cm) である。あらかじめ濃縮室を 0.5 mol/L NaCl 水溶液で満たしておき、脱塩室と極室には 0.5 mol/L NaCl 水

溶液と 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液をそれぞれ循環させた。30 mA/cm² の電流密度で 3 時間の連続電気透析を行った。濃縮室内の液が十分に置き換わり組成が安定化した後、濃縮液を採取して液中の NaCl 濃度を沈殿滴定法で定量した^(8,9)。

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

560 MeV ¹²⁹Xe ビーム照射を 3.0 × 10⁸ または 1.0 × 10⁹ ions/cm² のフルエンスで行ったときのグラフト重合については、平成 28 年度の同助成研究報告集に詳細な結果を記載しているので割愛する。一方、310 MeV ⁸⁴Kr ビームを 4.0 × 10⁸ ions/cm² のフルエンスで照射したときの EtSS および CMS グラフト重合の結果を Fig. 6 に示す。グラフト率をグラフト時間に対してプロットすると、グラフト率の上昇する傾向が両モノマーに見られ、グラフト重合の進行が確認された。EtSS, CMS グラフト率の最高値はそれぞれ 32%, 13% であった。

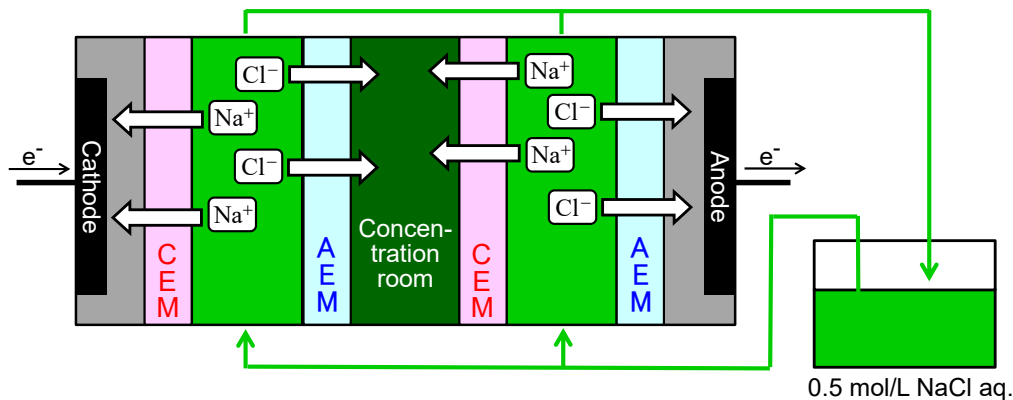


Fig. 5: Schematic picture of a sea-water electro dialysis system

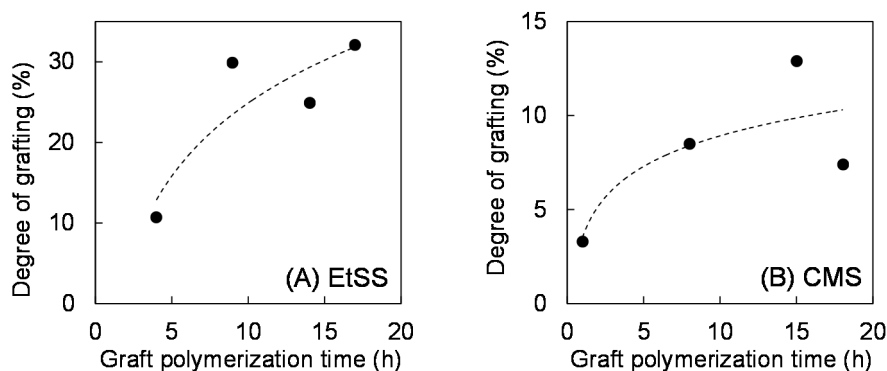


Fig. 6: Relationship between the graft polymerization time and degree of grafting of (A) EtSS and (B) CMS into base ETFE films by ⁸⁴Kr-beam irradiation at a fluence of 4.0 × 10⁸ ions/cm². The broken curves are guides for eyes

3. 2 合成した CEM と AEM の輸送特性

560 MeV ^{129}Xe ビーム照射 (フルエンス: 3.0×10^8 または 1.0×10^9 ions/cm 2) により合成した CEM と AEM の膜抵抗については、平成 28 年度の同助成研究報告集に詳細な記載がある。したがって、ここでは同試料の輸率も測定し、その結果を合わせて Fig. 7 に示す。Fig. 7 は CEM と AEM における膜抵抗と輸率の関係であり、図中の点線は電気透析に用いられる現行膜の性能 (膜抵抗 $2.0 \Omega \text{ cm}^2$, 輸率 0.98) を示す。電気透析への応用を考えると膜抵抗が低くかつ輸率が高いことが望ましいが、合成した CEM と AEM では両者がトレードオフの関係、つまり膜抵抗が低くなるほど輸率も低下する傾向にあった。しかしながら、合成条件の制御によって、膜抵抗 $< 2.0 \Omega \text{ cm}^2$, 輸率 > 0.98 (図中

の薄黄色領域) を満たす試料が得られたことは非常に興味深い。結果として、イオンビーム照射グラフト重合法により、現行膜よりも電気透析に好適な CEM, AEM を合成できた。

3. 3 合成した CEM と AEM の構造評価

TEM 観察に用いた試料を Table 1 に示す。試料(A)と(B)は、560 MeV ^{129}Xe ビーム照射後にそれぞれ EtSS グラフト重合と加水分解、CMS グラフト重合と四級化により合成した CEM と AEM である。試料(C)と(D)は、310 MeV ^{84}Kr ビーム照射後にそれぞれ EtSS と CMS をグラフト重合した膜であり、加水分解と四級化を行っておらず CEM と AEM の前駆体に相当する。

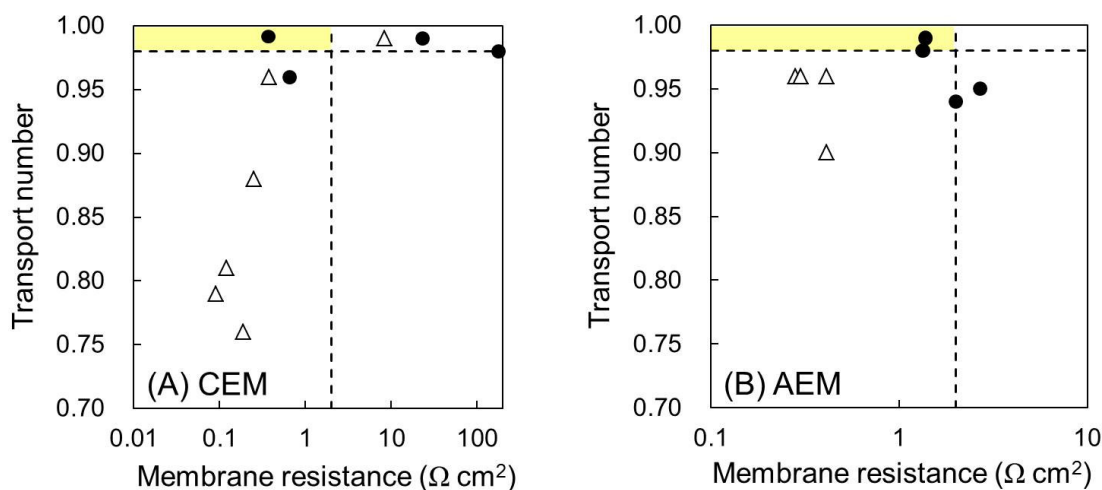


Fig. 7: Relationship between the membrane resistance and transport number of (A) CEM and (B) AEM prepared by ^{129}Xe -beam irradiation of base ETFE films at different fluences of (●) 3.0×10^8 and (△) 1.0×10^9 ions/cm 2 . The broken lines show the performance of the current CEM and AEM used for electro dialysis (Membrane resistance = $2.0 \Omega \text{ cm}^2$, Transport number = 0.98).

Table 1: Samples for TEM analysis.

Sample	Type of membranes	Type of ions	Fluence (ions/cm 2)	Graft monomer	Degree of grafting (%)
(A)	Nano-structure controlled CEM	560 MeV ^{129}Xe	3.0×10^8	EtSS	23
(B)	Nano-structure controlled AEM	560 MeV ^{129}Xe	3.0×10^8	CMS	16
(C)	EtSS-grafted film	310 MeV ^{84}Kr	4.0×10^8	EtSS	32
(D)	CMS-grafted film	310 MeV ^{84}Kr	4.0×10^8	CMS	13

Fig. 8 は、試料(B)の膜表面付近の TEM 写真である。膜表面に対して垂直に複数の黒い直線が伸びていることがわかる。この黒い直線はルテニウム(Ru)で染色した領域に相当する。Fig. 9 は、試料(A)~(D)の TEM 写真(左)、同視野における硫黄原子(S)または塩素(Cl)のマッピング画像(中)、Ru のマッピング画像(右)である。Ru と S または Cl の分布がよく一致したことから、観察された黒い直線は EtSS, CMS グラフト重合, または加水分解, 四級化によるカチオン, アニオン交換基導入の領域であることが確認できた。

Fig. 9 (中)において S または Cl の分布した直線領域を垂直に横断する方向で EDX の線分析を行った結果が Fig. 10 である。元素分布カーブの $1/e^2$ 幅 ($1/e^2$ width) を求め、これをグラフト鎖の導入された円柱状領域の直径と見なした。 $1/e^2$ 幅は、同図中に記載したとおり、試料(C)で 228 nm であったのに対し、試料(D)はそれより大きい 242 nm であった。グラフト重合の線量しきい値が EtSS よりも CMS で高く、結果として CMS グラフト重合がイオン軌道からより広範囲に渡って起こったと解釈できる。

また、試料(A)と(B)の $1/e^2$ 幅、つまりカチオンとアニオン交換基導入領域の直径は大きく異なっており、この理由は以下のように説明できる。まず、試料(C)と(D)の比較でわかったように、もともと CMS グラフト重合の領域は EtSS に比べ大きい。試料(A)では、加水分解によりグラフト鎖の EtSS ユニット体積は減少するので、カチオン交換基の導入領域はさらに小さくなる。一方の試料(B)では、四級化によりグラフト鎖の CMS ユニット体積は増加するので、アニオン交換基の導入領域は逆に大きくなる。したがって、試料(B)におけるアニオン交換基の導入領域は直径で試料(A)の2倍以上大きくなったと考えられる。

3. 4 海水濃縮電気透析試験

^{84}Kr ビーム照射(フルエンス: 4.0×10^8 ions/cm²)で合成した CEM(EtSS グラフト率 32%)と AEM(CMS グラフト率 13%)、さらに現行の市販 CEM である Selemion[®] CSO (AGC セイメケミカル)と市販 AEM である Selemion[®] ASA (AGC セイメケミカル)を海水濃縮試験に用いた。各膜の含水率と膜抵抗を Table 2 に示す。6つの濃縮室からなる電気透析装置において、濃縮室(1)はナノ構造制御 CEM と ASA, 濃縮室(2)は CSO とナノ構造制御 AEM, 濃縮室(3)~(6)は CSO と ASA で挟まれるように各膜を装着した。

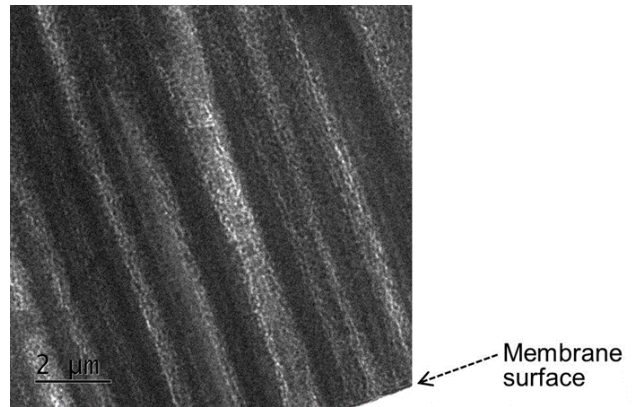


Fig. 8: TEM image of sample (B) in Table 1

3 時間の電気透析後、各濃縮室から採取した試料液の NaCl 濃度を Table 3 に示す。現行膜どうして挟まれた濃縮室(3)~(6)の NaCl 濃度は電気透析開始時の 0.5 mol/L から 3.8 mol/L に上昇した。これに対し、CSO とナノ構造制御 AEM で挟まれた濃縮室(2)では NaCl を同レベルにまで濃縮でき、ナノ構造制御 CEM と ASA で挟まれた濃縮室(1)の海水濃度は 4.3 mol/L と非常に高かった。

4. 考察

4. 1 イオンビーム照射グラフト重合におけるナノ構造制御性

カチオンとアニオン交換基を導入した円柱状領域の直径について、照射した重イオンによる潜在飛跡一つの構造に基づき検討した。既報⁽¹⁰⁾によれば、イオン軌道中心からの距離 r における吸収線量 $D(r)$ は (5)式によって表される。

$$D(r) = \left\{ 1 + A \left(\frac{r-B}{c} \right) \exp \left(\frac{B-r}{c} \right) \right\} \frac{Ne^4 Z_{\text{eff}}^2}{4\pi m c^2 \beta^2 r} \quad (5)$$

ここで、 $A = 8 \times \beta^{1/3}$, $B = 0.1$ nm, $C = 1.5$ nm + 5 nm $\times \beta$, $W = 2m c^2 \beta^2 / (1 - \beta^2)$

各パラメータの物理的意味と数値を Table 4 に示す。なお Z_{eff} は、各イオンの原子番号 Z から (6)式により求めた。

$$Z_{\text{eff}} = Z \{ 1 - \exp(-125 \beta Z^{-2/3}) \} \quad (6)$$

560 MeV ^{129}Xe と 310 MeV ^{84}Kr を ETFE に照射したときの $D(r)$ を Fig. 11 に示す。 r が大きくなるにつれて $D(r)$ は急激に低下する。ここで、モノマーによらずグラフト重合が吸

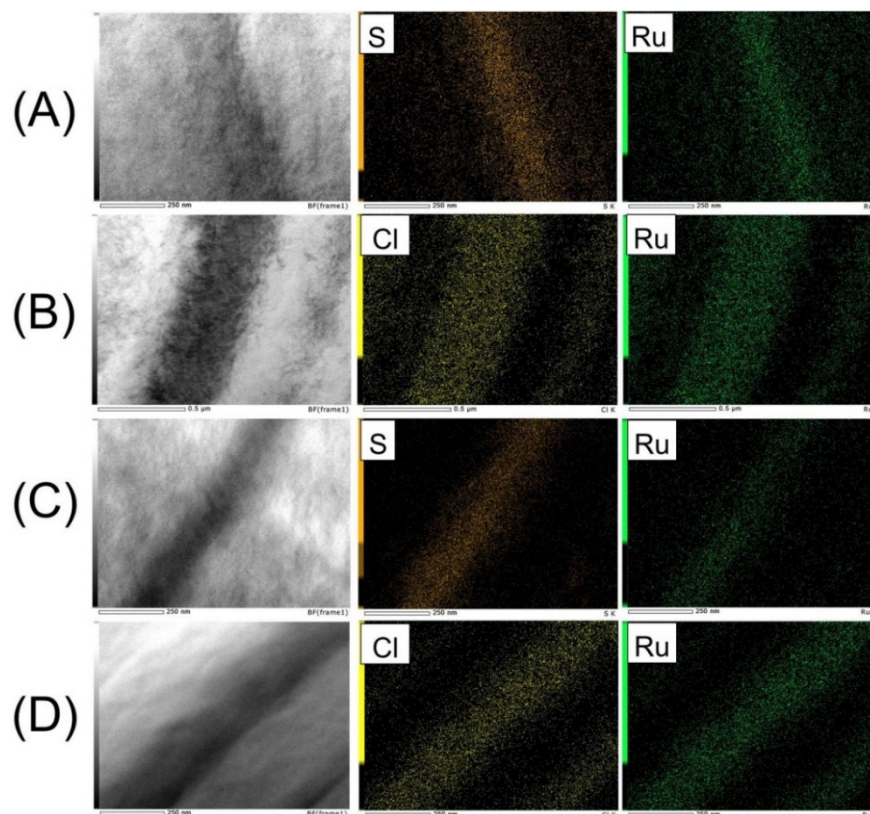


Fig. 9: TEM images (left) and element distribution maps (middle and right) of samples (A)-(D)

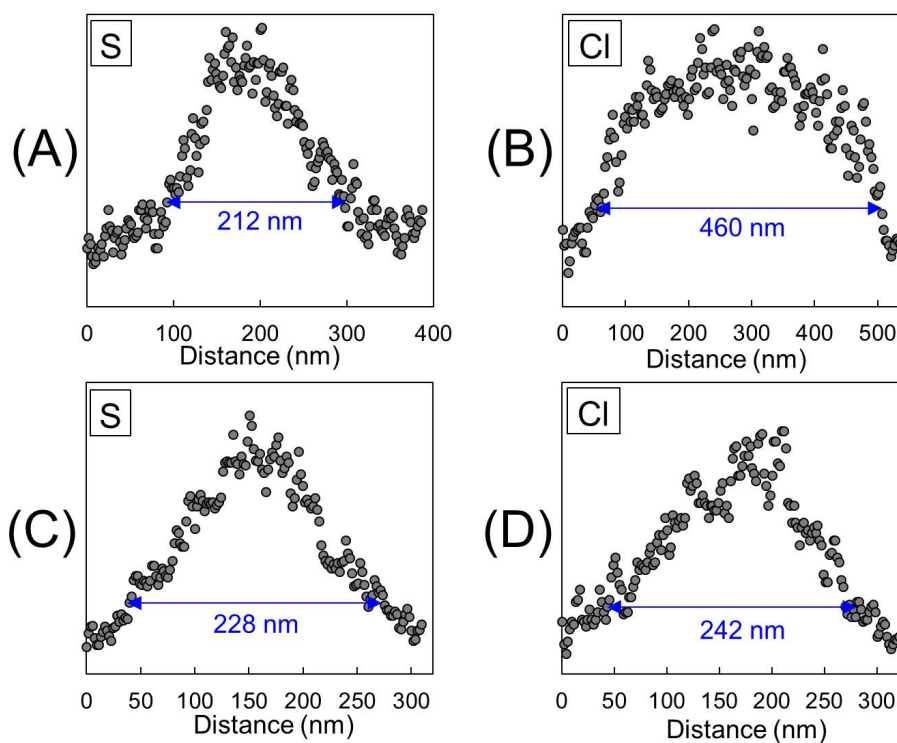


Fig. 10: Distribution of sulfur (S) and chlorine (Cl) in samples (A)-(D). The $1/e^2$ width of the distribution curve is shown in this figure

Table 2: Properties of the tested membranes.

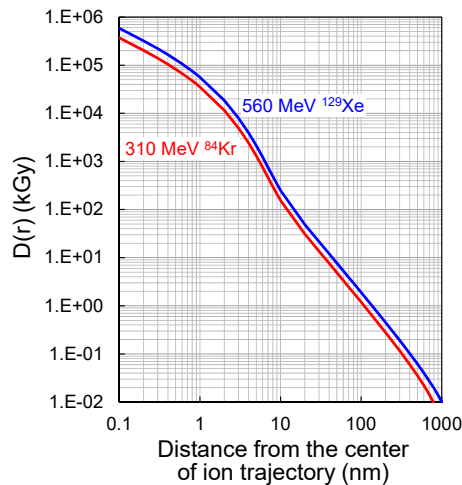
Type of membranes	Water uptake (%)	Membrane resistance ($\Omega \text{ cm}^2$)
Nano-structure controlled CEM	5.0	2.0
Nano-structure controlled AEM	3.0	1.8
Selemion [®] CSO	22	2.7
Selemion [®] ASA	23	2.4

Table 3: Results of sea-water electro dialysis.

Concentration room #	Pair of tested CEM and AEM	NaCl concentration (mol/L)
(1)	Nano-structure controlled CEM / Selemion [®] ASA	4.3
(2)	Selemion [®] CSO / Nano-structure controlled AEM	3.8
(3)~(6)	Selemion [®] CSO / Selemion [®] ASA	3.8

Table 4: Constants in equation (5).

Symbol	Definition	Value
N	Density of electrons in the base film	$5.24 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ for ETFE
e	Charge of an electron	$4.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^{1.5} \text{ g}^{0.5} \text{ s}^{-1}$
Z_{eff}	Effective charge of the ion	30.7 for 560 MeV ^{129}Xe 23.0 for 310 MeV ^{84}Kr
α	Coefficient	1.667
β	The speed ratio of an ion to light	0.0963 for 560 MeV ^{129}Xe 0.0888 for 310 MeV ^{84}Kr
mc^2	Rest energy of an electron	$8.19 \times 10^{-14} \text{ J}$
θ	Range of an electron with an energy of 10 eV	$4.17 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$
k	Coefficient	$6 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ keV}^{-\alpha}$

**Fig. 11:** Relationship between $D(r)$ and the distance from the center of the ion trajectory calculated from equation (5). A target material is ETFE, and the ions are 560 MeV ^{129}Xe (blue) and 310 MeV ^{84}Kr (red)

収線量 1 kGy のしきい値で起こる, すなわちこれ以下の線量ではグラフト重合が起こらないと仮定した。D(r) = 1 kGy となるのは, ^{129}Xe で $r = 136 \text{ nm}$, ^{84}Kr で $r = 109 \text{ nm}$ であり, それぞれ直径が $272 \text{ nm} (= 136 \times 2)$, $218 \text{ nm} (= 109 \times 2)$ までの領域でグラフト重合が起こっていると見積もられた。この値は, Fig. 10 で求めた EtSS, CMS グラフト重合, またはカチオン, アニオン交換基導入の領域とほぼ同程度であった。

4. 2 海水濃縮性能の現行膜との比較

Fig. 12 に電気透析後における濃縮室の NaCl 濃度を膜抵抗に対して示す。(A)はナノ構造制御 CEM と Selemion[®] ASA で挟まれた濃縮室, (B)は Selemion[®] CSO とナノ構造制御 AEM で挟まれた濃縮室の結果である。(A), (B)中の破線は, 現行膜の濃縮性能に基づくエネルギーコストの下で計算される膜抵抗と NaCl 濃度の関係^(8,9)である。したがって, この破線よりも上方にあるプロットは現行膜よりも海水濃縮性能(濃縮とエネルギー)が優れていることを示

す。今回の試験から, ナノ構造制御 CEM および AEM を用いると海水濃縮電気透析の効率を向上できることが明らかとなった。

5. 今後の課題

本研究のナノ構造制御 CEM, AEM では, 垂直に貫通する荷電チャネルの構造が制御されることによって, 現行膜を凌駕する輸送特性, すなわち膜抵抗 $< 2.0 \Omega \text{ cm}^2$, 輸率 > 0.98 が実現するとともに, モデル海水を用いた濃縮試験で濃縮濃度を従来よりも高めることができた。したがって, 次なる段階として, 濃縮性能, 特に濃縮濃度, セル電圧, 不純物イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) の排除性などを一層向上させることを目指し, 海水濃縮試験を進める。輸送特性と濃縮性能の相関を検討し, 実験条件の最適化を図ることによって, イオンビーム照射によるナノ構造制御 CEM, AEM の実用可能性を見極めるとともに, 最高濃縮性能への到達に挑みたい。

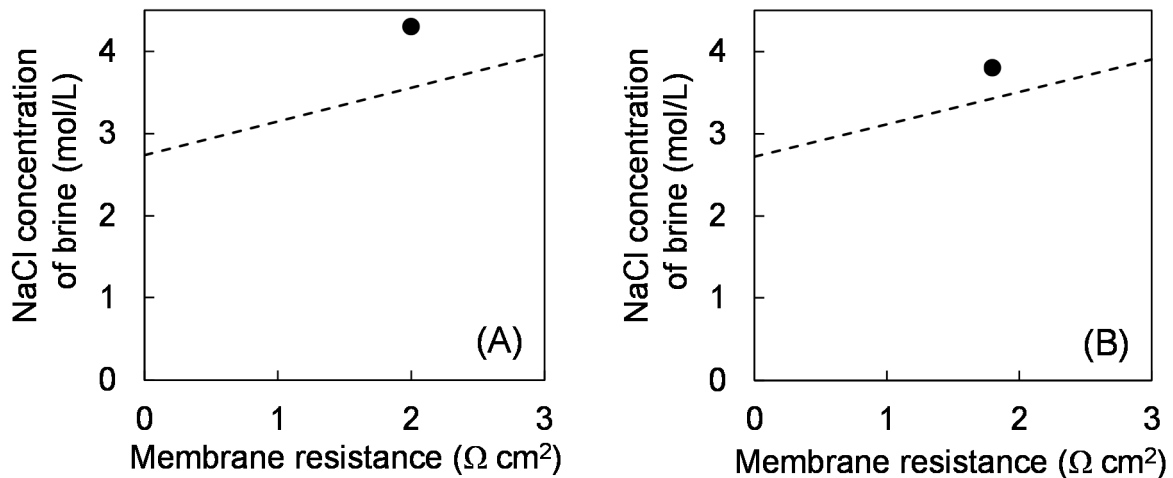


Fig. 12: Relationship between the NaCl concentration of the brine and membrane resistance. The brine was sampled from (A) the concentration room between Selemion[®] ASA and the nano-structure controlled CEM or (B) the concentration room between Selemion[®] CSO and the nano-structure controlled AEM. The broken line shows a calculated line based on the performance of the commercially-available membrane

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).
- 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, A. Kitamura, S. Sawada and H. Koshikawa, *Bull. Soc. Sea Water Sci.*, *Jpn.*, **71**, 37 (2017).
- 8) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, *Bull. Soc. Sea Water Sci.*, *Jpn.*, **71**, 300 (2017).
- 9) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, *Bull. Soc. Sea Water Sci.*, *Jpn.*, **72**, 96 (2018).
- 10) M.P.R. Waligorski, R.N. Hamm and R. Katz, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **11**, 309 (1986).

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

Tetsuya YAMAKI¹, Shin-ichi SAWADA¹, Hiroshi KOSHIKAWA¹, Mitsuru HIGA², Nobutaka ENDO²,
Masahiro YASUKAWA², Enrico DRIOLI³

¹Takasaki Advanced Radiation Research Institute,

National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

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

³School of Engineering, The University of Calabria (Italy)

Summary

Ion-exchange electrodialysis membranes with low electrical resistance and high permselectivity have been required 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 an 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 the ion transport properties.

A 25-mm-thick poly(ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) (ETFE) film was irradiated with 560 MeV ¹²⁹Xe or 310 MeV ⁸⁴Kr 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 widely-controlled ion exchange capacities.

The resulting CEMs and AEMs possessed ion transport properties exceeding those of commercially-available products, that is, a membrane resistance of $< 2.0 \Omega \text{ cm}^2$ and transport number of > 0.98 . Microscopic structural analyses demonstrated that the latent tracks of the two different ions enabled us to control the diameter of cylindrical charged channels extending perpendicularly to the membrane thickness. An electro dialyzer with a pair of our CEM and a commercially-available AEM or vice versa exhibited a higher concentration of chloride in the concentration chamber than a pair of the commercially-available CEM and AEM, where 0.5 mol/L NaCl aqueous solution was used as a seawater model.