

放射線グラフト法による低減浸透圧発電に適用可能な親水性半透膜の開発

澤田 真一¹, 長谷川 伸¹, 吉村 公男¹, 垣花 百合子²

¹ 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所,

² 国立大学法人山口大学大学院創成科学研究科

概要 低減浸透圧 (Pressure Retarded Osmosis, PRO) 発電では、半透膜で隔てた海水と淡水の浸透圧差を利用して電気を生み出せる。高出力発電を達成するため、半透膜には高い水透過率が求められる。加えて半透膜の塩透過率は低いことが望ましい。塩が膜に侵入すると膜内に滞留し、実効的な浸透圧差が縮小して水透過率が低下してしまうからである。そこで本研究では、多孔質支持体とグラフト高分子の親水層からなる新規半透膜を創出して PRO 発電に適用する。今年度は、親水層に適した高分子構造を見出すため、放射線グラフト法で多様な親水性グラフト膜を作製して水・塩透過率を調べた。

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 基材膜に対して 10~30 kGy の γ 線を照射した。次いで、アクリル酸、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、ビニルピロリドン、スチレン等のモノマーのグラフト重合を行った。スチレンをグラフトした膜はスルホン化処理をし、スチレンユニットを親水性のスチレンスルホン酸ナトリウム (SSS) ユニットに変換した。スチレン以外のモノマーをグラフトした膜は、そのまま親水性膜として扱った。得られた親水性グラフト膜の含水率、水透過率、塩 (NaCl) 透過率を測定した。

膜の含水率が高くなるにつれて、水透過率と塩透過率は上昇した。水透過率は最大で 6,000 mol/m² h に達し、これは市販の非対称半透膜 FTS-H2O の 5 倍以上という高い値だった。このような高水透過率を示す膜を PRO に適用すれば、高発電出力の達成を期待できる。ただし、いずれの親水性グラフト膜においても、FTS-H2O よりも高い水透過率と低い塩透過率は両立しなかった。親水性グラフト膜どうしでの比較では、含水率が同じとき、pSSS グラフト膜の塩透過率が最も低かった。正電荷を帯びたスルホン酸基が Cl⁻の膜への侵入を抑制したからであると考えられる。今後、基材高分子の種類の変更や、グラフト鎖への架橋構造の付与、さらに 2 種以上のグラフト鎖の導入などにより、グラフト高分子の構造を最適化することで、高い水透過率と低い塩透過率の発現を目指していく。

PRO セルを設計・製作し、0.5 mol/L 塩化ナトリウム水溶液と純水を注入し、0.5~1.4 MPa の圧力を印加して水の浸透透過試験を行った。FTS-H2O 膜の水透過率は、駆動圧力 (= 水溶液の浸透圧 - 印加圧力) に対して直線的に増大した。この結果から、製作した試験セルが正常に稼働することを確認できた。

1. 研究目的

日本政府が掲げる 2050 年のカーボンニュートラルを実現するには、国内消費電力の大半を再生可能エネルギーで賄う必要がある。そのため太陽光や風力などの自然エネルギーを利用した発電の導入拡大が進んでいる。ところが、太陽光・風力発電は、発電量が天候に著しく左右され

て安定しない、電力の大量消費地である都市部で大規模な発電施設を建設しにくい、といった問題を抱えている。

最近、海水などの高浸透圧の水溶液と淡水の浸透圧差を利用する新たな再生可能エネルギー発電が注目されている。この低減浸透圧 (Pressure Retarded Osmosis, PRO) 発電では、海水と淡水を半透膜で仕切り海水側に浸透圧

以下の圧力を加え、浸透圧で自発的に膜を透過する水のエネルギーで水車を回転させ、水の体積流束と印加圧力の積に相当する電力を得る¹⁻³⁾。この発電法は、環境負荷が極めて低い、発電量が安定している、燃料となる海水が日本の周囲に豊富にある、発電施設を都市部にも設置可能、といった多くの特長をもつ。

PRO 発電システムの中核部材が半透膜である。既往研究では、逆浸透法海水淡水化用の複合半透膜と非対称半透膜が浸透圧発電に転用されてきた。複合半透膜はポリスルホン支持体の上に架橋芳香族ポリアミドの多孔分離層をもち、非対称半透膜は三酢酸セルロースからなり膜の両面でサイズの違う空孔を有する。複合半透膜を PRO 発電に適用した場合、海水側の塩が淡水側へと逆透過して支持体中に滞留し、これが原因で実効浸透圧差が縮小して水透過率が低下することがわかっている。一方、非対称半透膜を用いた場合では、塩の逆透過は抑えられるものの水透過率が不十分であり、産業実用化のレベルにまで発電出力を高めることが困難である。水透過率が高く、かつ塩透過率が十分に低い新規半透膜が模索されている。

そこで本助成研究では、代表的な高分子改質法である放射線グラフト法⁴⁻⁵⁾を用いて、浸透圧発電用の半透膜を開発する。半透膜の作製は、Fig. 1 に示すように、多孔質支持体上への溶媒キャスト法による基材高分子層の形成、基材層への放射線照射、親水性グラフト鎖の導入による親水性層の形成、という手順からなる。支持体の材質と空孔率・空孔サイズ、親水性グラフト鎖の種類と導入量、親水性層の厚さなどを最適化し、高い水透過率と低い塩透過率を有する PRO 発電に好適な半透膜を創出するのが目標である。

研究初年度の今年度は、水透過と塩排除に適した親水性グラフト層の構造を検討することを目的とした。基材高分子には、溶媒キャスト法での成膜が可能なポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いた。PVDF 基材膜に対して多様な親水性グラフト鎖を導入して半透膜を作製し、その水透過率と塩透過率を測定して市販の非対称膜の特性と比較した。加えて、PRO 試験セルを設計・製作し、市販非対称膜を用いて試運転を行った。

2. 研究方法

2.1 放射線グラフト法による半透膜の作製

厚さ 25 mm の PVDF 膜 (株)クレハ) を基材に用いた。ガラスアンプル中に PVDF 膜を装入して内部にアルゴンガスを充填し、アンプルに 10~30 kGy のガンマ線を照射した。ガンマ線照射は量研高崎研のコバルト 60 ガンマ線照射施設で行った。

グラフト重合では、アクリル酸、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA)、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA)、酢酸ビニル、ビニルホスホン酸、ビニルピロリドン、アリルアルコール、アクリルアミド、スチレンの 9 種類のモノマーを用いた。これらの化学構造は Fig. 2 に示す。モノマーの溶液をアンプル中に注入して照射 PVDF 膜を溶液中に浸漬させ、アンプルを 60°C の恒温水槽に置いて所定時間反応させた。酢酸ビニルにはメタノール、スチレンにはトルエンを溶媒として用いた。それ以外の 7 種のモノマーは全て親水性であるので、水を溶媒として用いた。グラフト重合終了後、膜を真空乾燥させて乾燥重量 W_1 を測定した。グラフト鎖の導入量を示すグラフト率は、基材 PVDF 膜の重量 W_0 から(1)式で算出した。

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

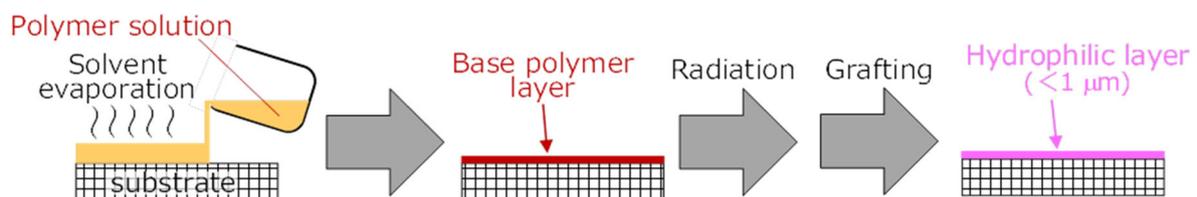


Fig. 1 A scheme for the preparation of hydrophilic semipermeable membrane by solution casting and radiation grafting methods.

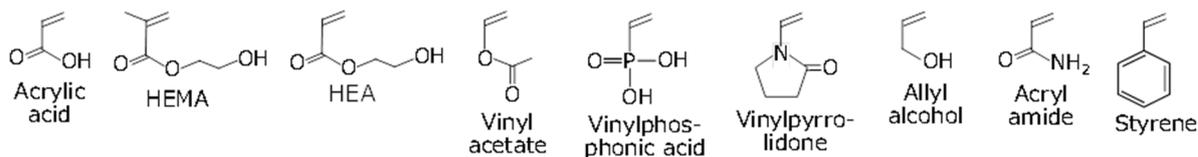


Fig. 2 Chemical formula of vinyl monomers for grafting

酢酸ビニルをグラフトした膜は、1 mol/L の水酸化ナトリウムのメタノール溶液に 50°C で 24 時間浸漬して鹼化反応を行った⁶⁾。これによりポリ酢酸ビニルのグラフト鎖を親水性のポリビニルアルコールに変換した。スチレンをグラフトした膜は、0.2 mol/L のクロロスルホン酸のジクロロエタン溶液に室温で 24 時間浸漬した後、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に 40°C で 24 時間浸漬した。これによりポリスチレンのグラフト鎖を親水性のポリスチレンスルホン酸ナトリウムに変換した。これら以外のモノマーをグラフトした膜は、そのまま親水性膜として扱った。

2. 2 親水性グラフト膜の水・塩透過試験

Fig. 3 に示す 2 室型ガラスセルを用いて親水性グラフト膜の水・塩透過試験を行った⁷⁾。セルの中央に膜を配置して左右両室を仕切り、左室に 3 mol/L の塩化ナトリウム水溶液、右室に純水を満たした。水は浸透圧で自発的に純水室から塩水室へと透過するので、水の透過量 ΔV をキャピラリーで経時的に目測した。水透過流束は、経過時間 t と膜の透過面積 S から(2)式で算出した。

$$\text{水透過流束} = \Delta V / (t S) \quad (2)$$

純水室の液体を経時的に採取し、屈折率計 (RX-5000i, (株)アタゴ) を用いて採取液の屈折率を測定した。塩化ナトリウム濃度と屈折率の関係を予め調べておき、これを検量線として用いて時刻 t における右室の塩化ナトリウム濃

度 $C(t)$ を求めた。塩透過流束は(3)式から算出した。

$$\text{塩透過流束} = C(t) / (t S) \quad (3)$$

2. 3 PRO 試験

本研究助成により、Fig. 4 に示す PRO 試験セルを設計・製作した。半透膜には、市販の三酢酸セルロース系非対称膜 FTS-H2O (Fluid Technology Solutions 社製) を用いた。膜の有効透過面積は 13.2 cm² で、半透膜の緻密層を食塩水側、微孔層を純水側に向けて配置した。食塩水側からの加圧による膜の破損を防ぐため、半透膜の背後にチタン製のメッシュ板を置いた。左室には 0.6 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 (浸透圧: 2.8 MPa。実際の海水と同濃度)、右室には純水を注入した。塩水室の上部から Ar ガスを供給し、塩水室の圧力を 0.5~1.4 MPa に保持した。水は浸透圧差によって純水室から塩水室へと透過するので、キャピラリーの水位変化から水透過量を求めた。

3. 研究結果

3. 1 放射線グラフト法による親水性膜の作製

さまざまなモノマーのグラフト重合の結果を Fig. 5 に示す。全体的な傾向として、照射線量が高く、モノマー濃度が高く、反応時間が長いほどグラフト率は高くなった。ビニルホスホン酸とアリルアルコールについては、それぞれモノマー濃度 50% と 100% で 24 時間グラフト重合を行ったが、グラフト率は共に 0% だった (Fig. 5 には結果を不掲載)。アクリルアミドを重合した膜は、いずれも強くロール変形しており、その後の実験に使用できなかった。酢酸ビニルをグラフトした膜は、鹼化反応によって赤茶色に変色してしまった。アルカリ処理によって PVDF 主鎖が劣化したと推測される⁸⁾。以上より、Fig. 6 に示すように、ポリアクリル酸 (pAA)、ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (pHEMA)、ポリアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (pHEA)、ポリビニルピロリドン (pVP)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (pSSS) の 5 種類のグラフト鎖を有する親水性膜を作製できた。

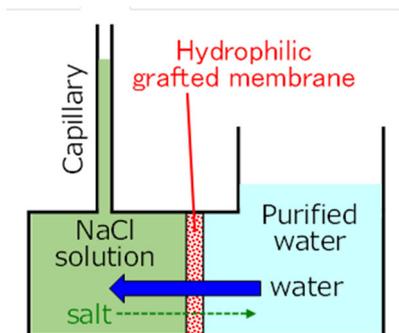


Fig. 3 Water and salt permeation test

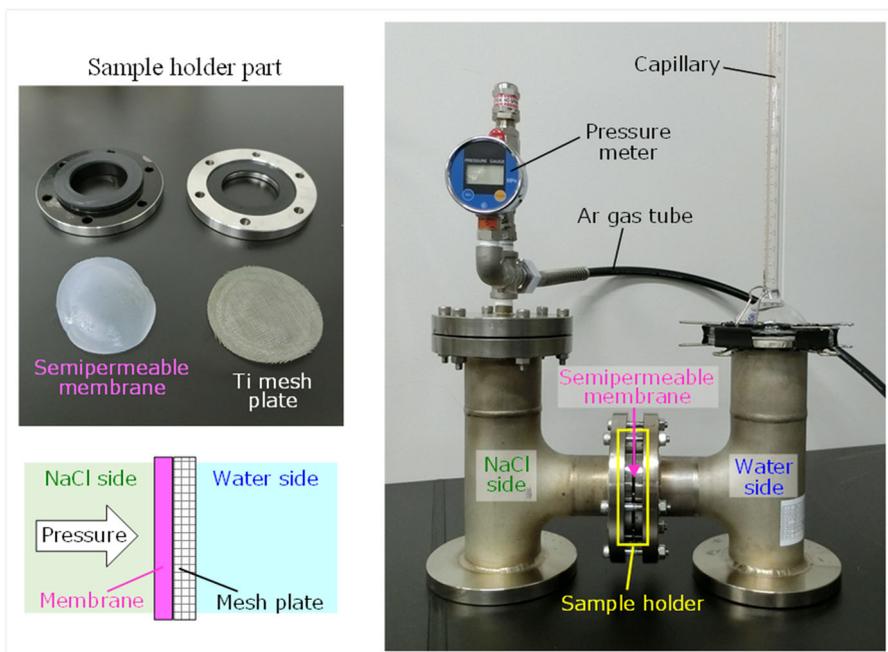


Fig. 4 Experimental set up for PRO test

3. 2 親水性グラフト膜の含水率

Fig. 6 のグラフト鎖を導入した親水性膜の乾燥重量 W_D を測定した後、膜を純水に 24 時間浸漬させて平衡にした。水中から膜を取り出して表面の水滴を拭き取り、膜の重量 W_W 、厚さ、面積を測定した。膜の含水率は(4)式から算出した。

$$\text{含水率 (\%)} = 100 \times (W_W - W_D) / W_D \quad (4)$$

Fig. 7 にグラフト率と含水率の関係を示す。同じ種類のグラフト鎖をもつ膜では、グラフト率とともに膜の親水性が上がるので含水率は上昇した。

グラフト鎖の種類が含水率に及ぼす影響を調べるため、膜中の親水基の密度(=Fig. 6 に示す高分子のモノマー単位の数密度)を(5)式から算出した。

$$\text{親水基密度} = 10 \times \text{グラフト率} / X \quad (5)$$

(5)式の X はモノマー単位の物質質量(mol/g)であり、次の値を用いた：pAA=72, pHEMA=130, pHEA=116, pVP=111, pSSS=206。

Fig. 8 に親水基密度と含水率の関係を示す。同じ親水基密度では、pSSS > pVP > pAA > pHEMA の順で高い

含水率をもつ傾向が見られた(pHEA グラフト膜は一試料しかないので比較不可)。pSSS グラフト膜の含水率が最も高い理由は、荷電基であるスルホン酸基($-\text{SO}_3^-$)に多くの水が強く水和するからである。pVP グラフト膜も高極性の $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 原子団を有するために含水率は比較的高かった。これらに対して、カルボキシル基($-\text{COOH}$)とヒドロキシル基($-\text{OH}$)をもつ pAA, pHEMA グラフト膜の含水率は低かった。pHEMA グラフト膜の含水率が最も低い理由は、疎水性のメチル基($-\text{CH}_3$)とアルキル部位($-\text{C}_2\text{H}_4-$)をもつからであると考えられる。

3. 3 親水性グラフト膜の水透過率と塩透過率

Fig. 3 の水・塩透過試験の代表的な結果として、pVP グラフト膜(グラフト率 46%)を用いたときの塩水室の体積増加量、および純水室から採取した試料液の屈折率の時間変化を Fig. 9 に示す。体積と屈折率は時間とともに直線的に増大し、水の浸透圧透過および塩の逆方向への透過が生じたことがわかった。全ての親水性グラフト膜において同様の結果が得られたので、(2)式と(3)式から水透過流速と塩透過流速をそれぞれ求めた。なお塩透過流速の算出には、屈折率を NaCl 濃度に換算するため以下の式を用いた： $\text{NaCl 濃度 (mol/L)} = (\text{屈折率} - 1.33299) / 0.00995$ 。

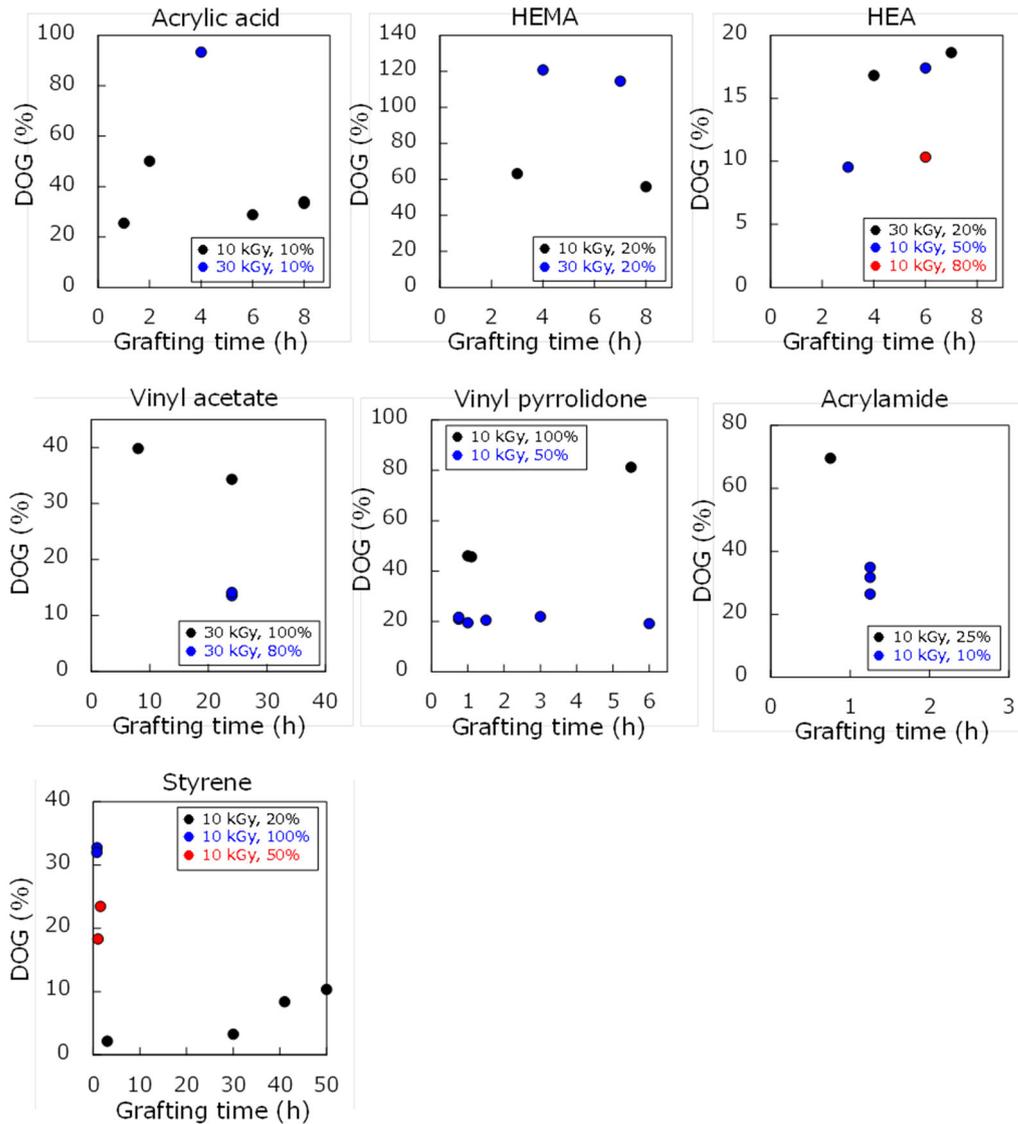


Fig. 5 Degree of grafting (DOG) as a function of the grafting time for various monomers.

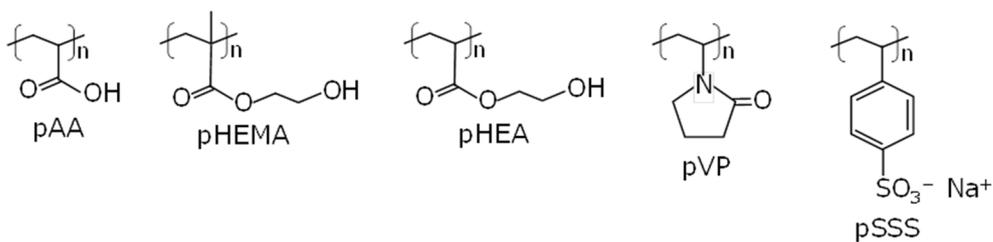


Fig. 6 Chemical formula of the hydrophilic graft chains introduced into the base PVDF film

Fig. 1 で示したように、最終的に開発する半透膜では、グラフト高分子からなる親水層の厚さを 1 mm 以下にする。今回作製した親水性グラフト膜の厚さは含水状態で 26 ~ 44 mm と大きいことから、厚さ 1 mm の親水層における水と塩の輸送特性を予測するため、それぞれの透過率を (6), (7) 式から算出した。

$$\text{水透過率} = (\text{水透過流束} \times \text{膜厚}) / 1 \text{ mm} \quad (6)$$

$$\text{塩透過率} = (\text{塩透過流束} \times \text{膜厚}) / 1 \text{ mm} \quad (7)$$

比較対象の FTS-H2O 膜については、測定した水・塩透過流束をそのまま各々の透過率と見なした。

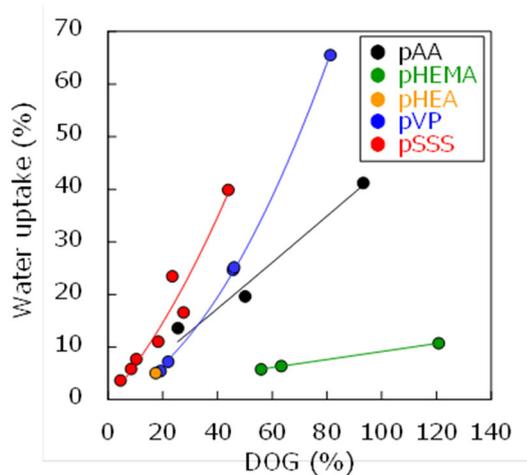


Fig. 7 Relationship between water uptake and DOG for the films with different hydrophilic graft chains.

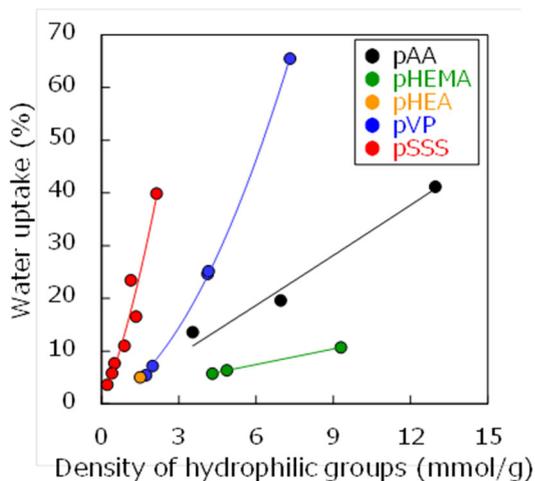


Fig. 8 Relationship between water uptake and density of hydrophilic groups for the films with different hydrophilic graft chains.

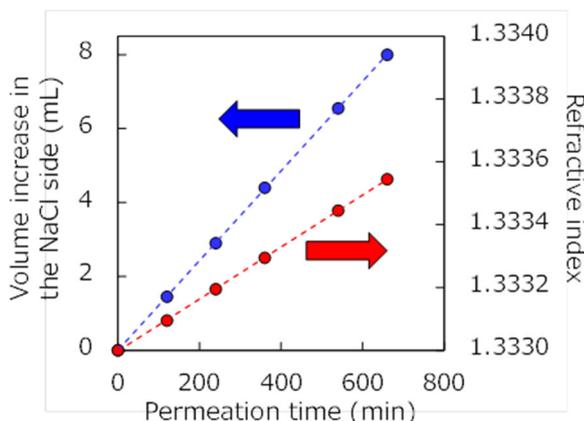


Fig. 9 Volume increase in the NaCl side and refractive index of the water side liquid as a function of the permeation on time

Fig. 10 に含水率と水透過率の関係を示す。水透過率はグラフト鎖の種類と含水率に応じて $31 \sim 7,100 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$ の広い範囲で変化した。同じ含水率では、pAA, pHEMA グラフト膜よりも、pVP, pSSS グラフト膜の方が水透過率は高かった。最大値は FTS-H2O 膜の水透過率 ($1,200 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$) を遥かに上回った。親水性グラフト膜の水透過率は、膜厚 1 mm に換算したときの数値であるので、さらに膜を薄くすれば水透過率の一層の向上を見込める。このことから、**Fig. 1** に示すようなグラフト高分子の親水層をもつ半透膜を作製できれば、高出力 PRO 発電の達成を期待できる。

Fig. 11 に含水率と塩透過率の関係を示す。塩透過率はグラフト鎖の種類と含水率に応じて $0.053 \sim 540 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$ の広い範囲で変化した。同じ含水率では、水透過率と同様に、pAA, pHEMA グラフト膜よりも、pVP, pSSS グラフト膜の方が塩透過率は高かった。

Fig. 12 に水透過率と塩透過率の関係を示す。PRO 発電への適用のためには、なるべく水透過率は高く塩透過率は低いことが望ましいが、水透過率が高くなると塩透過率も上昇する傾向が見られた。いずれの親水性グラフト膜においても、FTS-H2O 膜よりも高い水透過率と低い塩透過率は両立しなかった。塩に対する水の透過し易さの指標として、水透過率を塩透過率で除すことで選択透過率を算出し同図に示した。FTS-H2O 膜の選択透過率は $2,600$ と非常に高いのに対し、親水性グラフト膜の選択透過率は最高でも 780 であった。グラフト鎖の影響を見ると、同じ水透過率のときには、pSSS グラフト膜の塩透過率が最も低かった。膜中に負電荷のスルホン酸基があるため、Cl⁻が静電的反発によって侵入しにくかったからであると考えられる。この結果から、静電的反発を利用した塩の排除が有効であると言える。

膜内での電気的中性保持のため、Na⁺とCl⁻の透過流速は常に同じである。また Cl⁻と比べて、Na⁺は水和サイズが大きく摩擦抵抗が高いため動きづらい。そのため、Cl⁻よりも Na⁺の排除を目指した方が、効率的に塩を排除できる。四級アンモニウム塩基などの正電荷を帯びたアニオン交換基を導入することで、Na⁺の排除が可能であり、塩の透過率を一層抑制できると考えられる。加えて、グラフト鎖への架橋構造の付与や、他の親水性グラフト鎖との共重合などの方策も考えられる。このようにグラフト高分子の構造

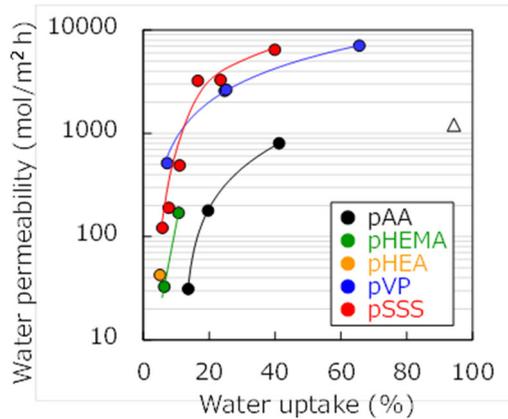


Fig. 10 Relationship between water permeability and water uptake for the hydrophilic membranes with different graft chains. The result of FTS-H₂O(△) was also shown as a reference.

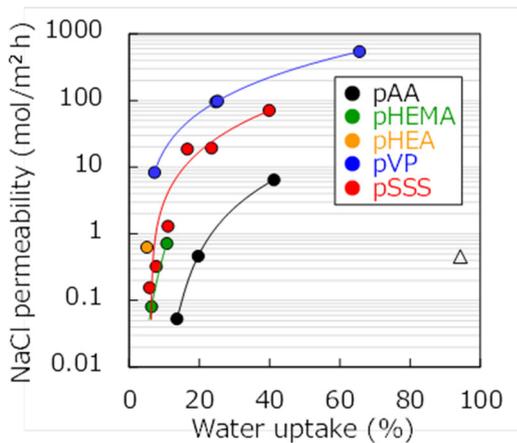


Fig. 11 Relationship between NaCl permeability and water uptake for the hydrophilic membranes with different graft chains. The result of FTS-H₂O membrane (△) was also shown as a reference.

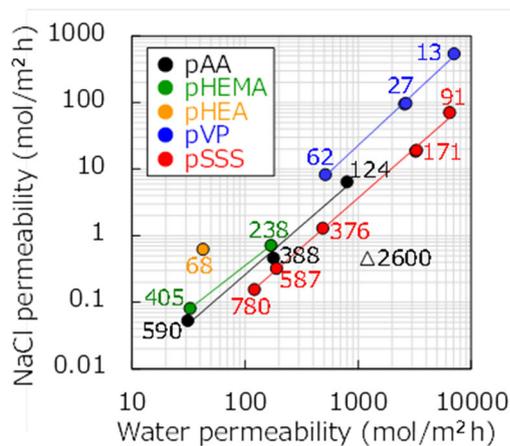


Fig. 12 Relationship between NaCl permeability and water permeability for the hydrophilic membranes with different graft chains. The number neighbor to the points are the water/NaCl partition coefficients.

の最適化を図ることで、高水透過率と低塩透過率の発現を目指したい。

また、**Fig. 1** に示す半透膜を用いて高出力発電を達成するには、支持体の構造も重要である。少量の塩が親水性分離層を透過しても、支持体内に滞留せず速やかに排出されれば、膜間の実効浸透圧差は保持されるので水透過率は低下しない。親水性層を構成するグラフト高分子の構造とともに、支持体の構造の最適化を図ることが今後の課題である。

3. 4 PRO 試験

PRO 試験セルの純水室のキャピラリーから目測した水の体積の変化量 ΔV を**Fig. 13**に示す。いずれの印加圧力の場合でも、水の体積は時間に対して直線的に減少しており、一定量の水が透過することがわかった。水透過率を(8)式から算出した。

$$\text{水透過率} = -\Delta V / (t S) \quad (8)$$

t:経過時間, S:膜の透過面積

水の膜透過の駆動圧力は、0.6 mol/L 塩化ナトリウム水溶液の浸透圧(2.8 MPa)から印加圧力を差し引くことで求められる。印加圧力 0.5, 1.0, 1.4 MPa のときの正味の駆動圧力は、それぞれ 2.3, 1.8, 1.4 MPa となる。駆動圧力と水透過率の関係を**Fig. 14**に示す。PRO 試験では、駆動圧力に対して水透過率は直線的に増大した。以上の結果より、製作した PRO 試験セルは正常に稼働することを確認できた。

4. 考察

放射線グラフト法により、PVDF 膜に対して pAA, pHEMA, pHEA, pVP, pSSS の 5 種類のグラフト鎖を導入して親水性膜を作製し、その水透過率と塩透過率を測定した。一部の膜では、既成の非対称半透膜である FTS-H₂O 膜よりも水透過率を高めることができたので、PRO 発電に適用したときの高い発電出力を期待できる。ただし、いずれの親水性グラフト膜においても、FTS-H₂O 膜よりも高い水透過率と低い塩透過率は両立しなかった。グラフト鎖の影響を見ると、同じ水透過率のときでは、pSSS グラフト膜の塩透過率が最も低かった。膜内の負電荷のスルホン酸基と Cl⁻が静電的に反発したため、塩が侵入しにくかったと考えられる。今後は、正電荷のア

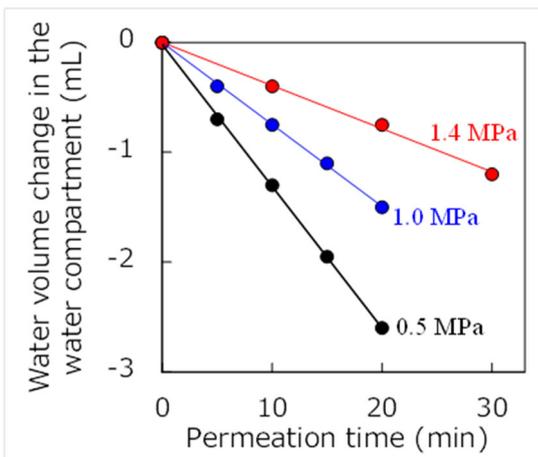


Fig. 13 Water volume change in the water compartment as a function of permeation time in the PRO test under the different applied pressure

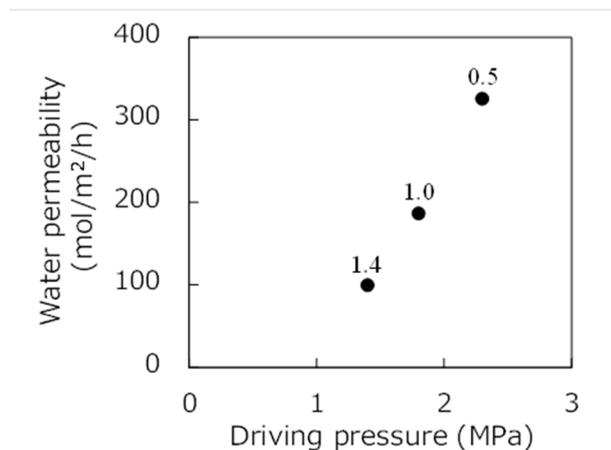


Fig. 14 Water permeability as a function of driving pressure. The numbers neighbor to the points are the applied pressure (MPs).

ニオン交換基を導入し、 Na^+ との反発による塩排除の効果を確認したい。また、基材高分子の種類の変更や、グラフト鎖への架橋構造の付与、さらに2種以上のグラフト鎖の導入などにより、グラフト高分子の構造を最適化することで、高い水透過率と低い塩透過率の発現を目指す。

PROセルを設計・製作し、0.5 mol/L 塩化ナトリウム水溶液と純水を注入し、0.5~1.4 MPaの圧力を印加して水の浸透透過試験を行った。FTS-H2O膜の水透過率は、駆動圧力(=水溶液の浸透圧-印加圧力)に対して直線的に増大した。この結果から、製作した試験セルが正常に稼働することを確認できた。

今後、**Fig. 1**に示す手順により、多孔質支持体と親水層からなる半透膜を作製する。今年度の研究成果を踏まえれば、pSSSグラフト鎖からなる親水層の形成が適切と考えられる。この新規半透膜を用いてPRO試験を実施し、FTS-H2O膜よりも高い水透過率の達成を目指す。さらに、発電出力や膜の製造価格等から発電コストも試算し、PRO発電の産業実用化の可能性も検討する。

5. 文献

- 1) A Altaee, J. Zhou, A.A. Alanezi, G. Zaragoza, Pressure retarded osmosis process for power generation: Feasibility, energy balance and controlling parameters, *Appl. Energy* 206 (2017) 303-311.
- 2) M. Kim, S. Kim, Practical limit of energy production from seawater by full-scale pressure retarded osmosis, *Energy* 158 (2018) 373-383.
- 3) A. Altaee, A. Cipolina, Modeling and optimization of modular system for power generation from a salinity gradient, *Renew. Energy* 141 (2019) 139-147.
- 4) S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Zhao, Y. Maekawa, Block-type proton exchange membranes prepared by a combination of radiation-induced grafting and atom-transfer radical polymerization, *J. Membr. Sci.* 532 (2017) 105-114.
- 5) S. Sawada, T. Kimura, H. Nishijima, T. Kodaira, N. Tanaka, S. Kubo, S. Imabayashi, M. Nomura, T. Yamaki, Overvoltage reduction in membrane Bunsen reaction for hydrogen production by using a radiation-grafted cation exchange membrane and porous Au anode, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 13814-13820.
- 6) S. Hasegawa, A. Hiroki, Y. Maekawa, Development of hydrogen permselective membranes by radiation-induced graft polymerization into porous PVDF films, *QST Takasaki Annual Report 2016* (2016) 42.
- 7) S. Sawada, M. Goto, H. Koshikawa, A. Kitamura, M. Higa, T. Yamaki, Ion and water transport properties of cation exchange membranes prepared by heavy-ion-track grafting technique, *Sep. Sci. Tech.* 55 (2020) 2211-2216.
- 8) T.N. Danks, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, Comparison of PVDF and FEP based radiation-grafted alkaline anion exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3371-3373.

Development of Hydrophilic Semi-Permeable Membranes Used for Pressure Retarded Osmosis Power Generation by a Radiation Grafting Method

Shin-ichi Sawada¹, Shin Hasegawa¹,
Kimio Yoshimura¹, Yuriko Kakihana²

¹Takasaki Advanced Radiation Research Institute,
National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

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

Summary

Pressure retarded osmosis (PRO) is an ideal zero-emission technique to generate energy from a salinity gradient of two solutions separated by a semipermeable membrane. To obtain high output power, the semipermeable membranes are required to easily permeate water and restrict salt permeation. Thus, the objective of this study is to develop the novel semipermeable membranes with high water permeability and low salt permeability by a radiation-induced grafting method. In this first year, I investigated the water and salt transport properties of the membranes with various hydrophilic graft chains for designing the suitable semipermeable membranes.

A 25- μm -thick poly(vinylidene fluoride) (PVDF) film was irradiated with 10-30 kGy g-rays. The irradiated PVDF films were immersed in grafting solutions of various monomers such as acrylic acid (AA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), vinylpyrrolidone (VP), and styrene. The styrene grafted films were sulfonated to convert styrene units to styrene sulfonic acid sodium salt (SSS) units. The water uptake, water permeability, and salt permeability of the prepared hydrophilic grafted membranes were measured.

As the water uptake of the membranes became larger, both the water permeability and salt permeability increased. The water permeability of the hydrophilic grafted membranes reached more than 6,000 mol/m² h, which was five-times higher than that of FTS-H₂O, the commercial benchmark semipermeable membrane. This result made us to expect higher PRO output power. However, no hydrophilic grafted membranes can simultaneously fulfill higher water permeability and lower salt permeability than those of FTS-H₂O. Regarding the effect of graft chains, the pSSS grafted membranes showed the lowest salt permeability. This would be because the negatively-charged sulfonic acid groups restrict the invasion of Cl⁻ due to electrostatic repulsion.

A PRO test cell was designed and fabricated, and the test with FTS-H₂O membrane was performed. The water permeability linearly increased with the driving pressure, the difference between the osmosis pressure and applied pressure. In a future work, the radiation-grafted semipermeable membranes will be prepared and used for PRO tests.