

製塩排水から高濃度 Mg^{2+} を回収する非膨潤ビニルポリマー膜の性能調査と薄膜化

大橋 秀伯

東京農工大学工学部化学物理工学科

概要

有用資源の一つであり実用金属中で最も軽いマグネシウムの需要は、今後ますます高まっていくことが予想されており、その主要な原材料である $MgCl_2$ 源として有望なのが、電気透析製塩において大量に副生する排水である。 $MgCl_2$ を高濃度で得るためには、多価カチオンである Mg^{2+} と Na^+ の効率的な分離膜が必要である。このためには、固定アニオンを高濃度で含み、カチオンとの相互作用の大きい膜を作製する必要がある。我々は大気圧プラズマグラフト重合法を用いて、「固定アニオンを高密度で持つ膜」の作製を試みた。より具体的には、高い機械的強度を持つポリイミド多孔質膜の細孔中にスルホン酸基(固定アニオン)を持つポリマーをグラフト固定化し(最大で膜重量が 57%増加)、水浸漬時でも、膨潤せず、固定アニオン濃度が減少しない膜を作製した。

Mg^{2+} と Na^+ を分離するためには、膜が Na^+ を選択的に通す必要がある。海水総合研究所にご協力をお願いして、作製した膜の膜抵抗と $NaCl$ 水溶液の濃縮性能の測定を行った。作製した膜の電気抵抗は $0.2\text{--}0.4 \Omega \text{cm}^2$ 程度と従来膜より低かった一方で、電気透析実験による $NaCl$ 濃縮性能が低いという結果になった。膜に電圧を印加した際、 Na^+ のみの透過が望ましいところ、同時に Cl^- の透過も生じていることが予想された。この仮説の検証のために、輸率測定装置を作製し、 Na^+ と Cl^- の輸率測定を行った。結果、仮説通り Na^+ の輸率が従来膜に対して低く、膜の細孔を固定アニオンで埋めきるには現時点ではグラフト率が不足していることを表している。今後グラフト率の向上により、 Na^+ の輸率を高め、 Mg^{2+} と Na^+ の高効率な分離につながることを期待される。

一方で、分離膜の処理速度を上げるためには、「分離膜の薄膜化」がもう一つの重要な課題である。従来の膜は数十 μm 程度の厚みを持つが、我々は基材を薄膜化するために、強い引張強度を持つ長尺カーボンナノチューブ(CNT)を多孔質基材化する検討を行った。長尺 CNT を電気化学的酸化手法を用いて効率的に高分散させ、これを濾過により製膜することで、2 μm 以下の膜厚を持つ自立膜の作製に成功した。本膜は 2400 LMH/bar 程度の透過性を持つことが分かり、多孔質膜として十分な細孔を有することが明らかになった。

1. 研究目的

有用資源の一つであり、実用金属中で最も軽いマグネシウムは、自動車等の軽量化の需要で 10 年で 2 倍になると予想され、さらには次世代蓄電池の材料としても、これから支える金属のひとつである。マグネシウムの主要な合成方法として、 Mg^{2+} と Cl^- からなる $MgCl_2$ の電解が挙げられ、その $MgCl_2$ 源として有望なのが、電気透析製塩において大量に副生する排水である。排水には Mg^{2+} が他カ

チオンに比して高い比率で含まれるが、現在は回収されることがなく廃棄されている。排水からの高濃度 Mg^{2+} の回収には、多価カチオン(Mg^{2+})と一価カチオンを分離する膜の開発が必要不可欠である。

固定負電荷を有するアニオン膜と各イオンの相互作用は、多価カチオンの方が一価カチオンよりも大きく、固定負電荷の密度が大きいほどその差が大きくなる。 $-(CH_2-CHR)-$ 等と表されるビニルポリマーは、他の材料と比べて

構造中で側鎖 R の占める割合が大きく、分離材料としての大きなポテンシャルを秘める。しかしながら、ビニルポリマーは主鎖同士の相互作用が弱く、溶媒により大きく膨潤するため、正味の側鎖密度が下がり、本来の分離性能を発揮させることは難しい(Fig. 1左)。ビニルポリマーの最も有望な性能発揮手段のひとつとして、機械的強度の高い多孔質膜基材の細孔中にビニルポリマーを充填して膨潤を抑制する細孔フィリング(PF)膜が挙げられる(Fig. 1右)¹が、我々はこの手法を展開し、従来のポリエチレン基材などよりも、非常に高い機械的強度を持つポライミド多孔質膜の細孔内部に、側鎖 R にスルホン酸基(-SO₃⁻)を持つビニルポリマー(Fig. 2にモノマーの構造を示す)の固定化を試みることで、多孔質膜基材が細孔内部のイオン性ビニルポリマーの膨潤をほぼ完全に抑え込み、水への浸漬でもほぼ膨潤が起こらないアニオン膜(ポライミドPF膜)の作製を行う。特に大気圧プラズマグラフト重合法という、大気圧プラズマ照射を起点として多孔質基材の細孔表面にビニルポリマーの固定を行うことのできる手法を用いてポライミドPF膜の作製を行い、膜抵抗の測定を行った。また、Mg²⁺とNa⁺の分離のためには、そもそもカチオンを優先的に通す膜が必要であり、この評価を行うため、このNaCl濃縮性能の評価を行い、Na⁺とCl⁻の輸率の測定も行った。

一方で、膜分離性能を向上させるためには、膜抵抗の低減が必要不可欠であり、薄膜化が非常に有効な手段となる。ただし、現状のポリマー系の多孔質膜ではその薄さに限界があり、一般的にその薄さは20-30 μm程度である。本研究ではこれに対し、機械的強度に優れるカーボンナノチューブ(CNT)の中でも、特に数cmの代表長さを持つ長尺CNTを用いて一桁薄い超薄支持膜の作製を試みる。この場合、CNTなど、それ単体ではグラフトが難しい材料に対して、ビニルポリマーをグラフトする手法も重要である。本研究では特にアルミニウムの表面に大気圧プラズマグラフト活性を持つ官能基を導入し、グラフト重合が可能かの検証を行った。

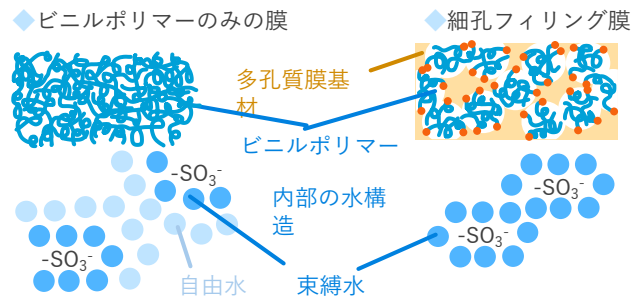


Fig1. ビニルポリマーのみからなる膜と、細孔フィリング(PF)膜と内部の水構造の模式図
PF膜ではビニルポリマーの膨潤を効果的に抑えることが可能

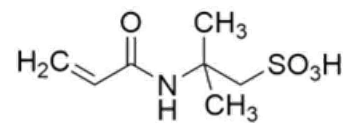


Fig 2. スルホン酸基を持つ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS モノマー) の分子構造

2. 実験方法

上記の目的を達成するため、本研究では1. ポライミド多孔質膜を用いたPF膜の作製, 2. PF膜の製塩性能の評価, 3. 長尺CNTを用いた超薄支持膜の開発, 4. 大気圧プラズマCVDを用いた無機材料へのグラフトの検討を行った。

2.1 ポライミド多孔質膜を用いたPF膜の作製

(1) ポライミド多孔質膜として、カプトンおよびユーピレックスの多孔質膜を用いた。多孔質膜の細孔径は300 μmおよび100 μmであり、各機材のスペックおよび分子構造をTable 1に示す。対照としてポリエチレン多孔質膜基材を用いた(細孔径200 μm)。多孔質膜をヘキササン中にて1日間振盪して洗浄し、乾燥を行った。

Table 1. ポライミド多孔質膜のスペック
(ポリマーの分子構造及び細孔径)

	PI①	PI②	PI③
構造			
	UPILEX	Kapton	
細孔径	300 nm	300 nm	100 nm

(2) **Fig. 3** に大気圧プラズマ照射装置の概要を示す。100 V, 50 Hz の商用電源をスライダックと昇圧器(レシップ:インバータネオトランス M5 100 V)を用いて約 5 kV 程度に昇圧した。アルゴンガスを 2 L/min の流量で流し、誘電体バリア放電方式を用いて昇圧した電圧を印加することで大気圧プラズマを発生させ、ポリイミド多孔質膜に照射した(照射間隔:1 mm, 掃引速度:10 mm/s, 両面に照射)。これにより多孔質膜細孔表面に開始ラジカルを発生させた。

(3) (2)において大気圧プラズマ照射した多孔質膜基材を、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS モノマー)10wt%水溶液中中に浸漬し中に浸漬し、50°C, 2 h 反応を行った。大気圧プラズマにより発生した開始ラジカルを開始点としてグラフト重合反応が生じる。生長末端ラジカルが酸素により失活してしまうことを防ぐため、グラフト重合に用いる前に 10 min モノマー溶液の N₂ パージを行い、密閉系を構築して反応を行った。反応後、水およびエタノール水溶液により十分な洗浄を行った後乾燥し(グラフト膜)、グラフト重合前後での重量変化、水接触角およびFT-IRによってグラフトの成否の確認を行った。また、グラフト膜に対して溶媒(トルエン-メチルシクロヘキサン 50:50 混合物)を全量透過法で圧透過し、溶媒の圧透過性の測定を行った。

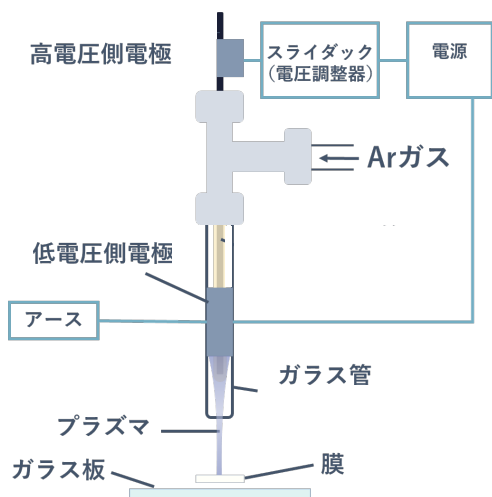


Fig 3. 大気圧プラズマ装置の模式図
アルゴンガスに高電圧を印加することで大気圧プラズマを発生させる

2. 2 PF 膜の製塩性能の評価

Mg²⁺と Na⁺の分離のためには、そもそも Na⁺と Cl⁻を分離できる膜である必要がある。陽イオン交換膜としては、十分に低い膜抵抗を持ち、また実際に電気透析によって NaCl の濃縮がなされるかを確かめることで、Na⁺と Cl⁻の分離を評価した。膜抵抗測定および電気透析を行う装置が完成していないため、海水総合研究所様の協力を得てこれらの測定を行った。また、動的輸率測定装置を自作し、Na⁺と Cl⁻の輸率を測定した。

(1) 市販の陽イオン交換膜および2. 1で作製したグラフト膜の膜抵抗を測定した。**Fig. 4** に示す通り、膜を2つのチャンバーで挟み、0.5 M NaCl 水溶液で満たした。膜の両側に白金電極を配置し、電気抵抗測定器(HIOKI 製 LCR メーターIM3523)により「膜+溶液」の合成抵抗を測定した。この後、チャンバーを短時間開けて膜を素早く引き抜き、ブランク状態(0.5 M NaCl のみ)の溶液抵抗を測定し、その差し引きにより膜抵抗を求めた。膜抵抗は膜面積により規格化を行った。

(2) 電気透析装置の模式図を **Fig. 5** に示す。実際には脱塩室と濃縮室が交互に 10 セット並ぶ構造をしており、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜が並んでいる。運転開始時に、濃縮室に 0.5 M NaCl 水溶液を満たし、脱塩室には 0.5 M NaCl 水溶液を循環させる。陽極と陰極の間に定電流をかけたときに濃縮室から回収される NaCl 水溶液の濃度を評価することで、膜の NaCl 濃縮性能を評価した。定常状態での測定を行うために、測定開始から 2 時間ほど安定化運転を行った後に濃縮室からのサンプリングを行った。デフォルトとして市販の陰イオン交換膜(ASVN, AGC エンジニアリング)および陽イオン交換膜(CMVN, 同上)をセットし、陽イオン交換膜の一部を2. 1で作製したグラフト膜に交換した場合の NaCl の濃縮性能を確認した。

(3) **Fig. 6** に示す動的輸率測定装置を作製し、市販膜及び2. 1で作製した膜に対して Na⁺と Cl⁻の動的輸率の測定を行った。輸率測定用の陰極として、純銀メッシュから Ag/AgCl 電極を作製した。5 cm x 10 cm の純銀メッシュ(40 メッシュ, 線径 0.15 mm, 目開き 0.505 mm)を陽極, 白金板を陰極として 0.5 M NaCl 水溶液中で 500 mA, 9 h 通電することで(明電北斗製ポテンショガルバナスタット HZ-Pro), AgCl/Ag メッシュ電極の作製を行った。**Fig. 6** に示す通り、膜を2つのチャンバーで挟み、0.5 M NaCl 水溶液 100 mL

ずつで満たした。両極に陽極として純銀メッシュ電極を、また陰極として Ag/AgCl メッシュ電極を配置し、40 mA の定電流を 400 min 流した (HZ-Pro)。電流印加前後での陰極側の溶液を 0.5 mL 採取し、電気伝導度計 (HORIBA:WQ-310C-S) により NaCl 濃度の測定を行った。Na⁺ の輸率が 1 (Cl⁻ の輸率が 0) であれば、陰極において供給された電子数と NaCl 分子数の増加量が一致し (すなわち NaCl 濃度が上昇する)、逆に Cl⁻ の輸率が 1 (Na⁺ の輸率が 0) であれば、NaCl 分子数は増加しない (NaCl 濃度は変化しない)。このことから Na⁺ と Cl⁻ それぞれの動的輸率を求めた。

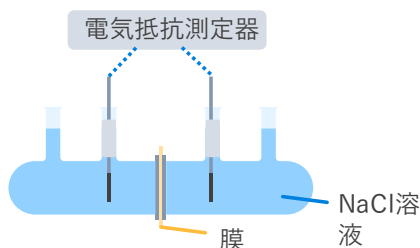


Fig 4. 膜抵抗 (イオン抵抗) 測定装置の模式図

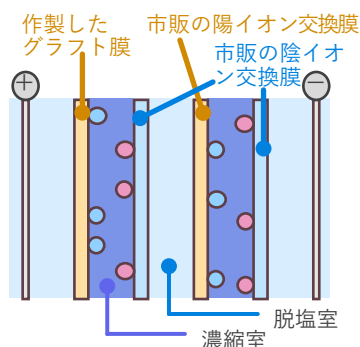


Fig 5. 電気透析装置 (NaCl 濃縮装置) の模式図
陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が並んだ構造をしており、電流を印加することで、濃縮室に NaCl が濃縮され、脱塩室からは NaCl が希釈される

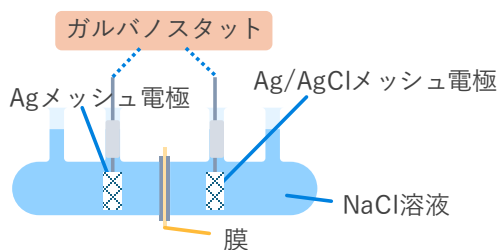


Fig 6. Na⁺ および Cl⁻ の輸率測定装置の模式図
Ag/AgCl 電極を陰極、Ag 電極を陽極にして電流を印加すると、Na⁺ の輸率に応じて、陰極側の NaCl 濃度が上昇する

2. 3 長尺 CNT を用いた超薄支持膜の開発

(1) 近畿大学杉目恒志先生からご提供いただいた長尺カーボンナノチューブ 0.5 mg² を陽極、陰極を白金線、参照極を Ag/AgCl 電極とし、NH₄BF₄ 1 M 水溶液中で 1 mA の電流を印加して (明電北斗製ポテンショガルバノスタット HZ-Pro)、長尺 CNT の電気化学的酸化を行った。

(2) 10 ml 純水中で長尺 CNT の超音波処理を行い、分散を試みた。この際に (1) の長尺 CNT の電気化学的酸化の有無、純水へのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) の添加の有無により 4 種類のサンプルを調整した。ここでは長尺 CNT 量を 0.5 mg にそろえて実験を行った。超音波分散後、4000 rpm で 60 分間遠心分離を行った後、上澄み溶液の UV-vis を測定した。

(3) (2) の上澄み溶液 (長尺 CNT 分散液) を採取し、ポリカーボネート製のメンブレンフィルター上へ吸引濾過させることで、フィルター上に長尺 CNT の濾過膜を形成し、FE-SEM (日立:S-4500) によりこれらのサンプルの表面構造の観察を行った。このとき、CNT の濾過量を十分に少なくすることで、CNT を積層させない状態を実現し、CNT の分散状態についても観察を行った。

メンブレンフィルター部分と長尺 CNT がのっている部分の膜厚をマイクロメーターで 5 点測定し、その平均値の差から長尺 CNT 膜の厚みを算出した。続いて、基膜であるメンブレンフィルターのみを NMP で溶解させ、純水洗浄することにより長尺 CNT の自立膜を得た。長尺 CNT 自立膜に対して引張強度試験を行った (ティー・エス・イー: AC-200N) (0.1 mm/min の定速引張試験での応力-ひずみ曲線を取得)。また、市販の短尺 CNT、長尺 CNT の電気化学的酸化前、製膜後の長尺 CNT 膜 (電気化学酸化、濾過、フィルター除去後) の Raman 分光の測定 (HORIBA: LabRAM HR Evolution) を行った。

2. 4 気圧プラズマ CVD を用いた無機材料へのグラフト

プラズマ処理によるグラフトは、炭素原子からの水素原子引き抜きを起点に開始ラジカルが形成されると予想されており、水素原子を持たない CNT のようなカーボン材料や無機材料に対してはグラフトが難しい。そこで、無機膜用の基材としても良く用いられるアルミナ (Al₂O₃) を例として、グラフト可能な層を大気圧プラズマ CVD 法により形成することで、大気圧プラズマグラフト重合を可能とする手法の開発を行った。

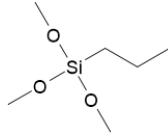


Fig 7. trimethoxy(propyl) silane (TMPS) の分子構造

(1) アルミニウム板を 9.5 mol% の硝酸中にて、常温で一日浸漬させておくことで、表面に Al_2O_3 の不動態層、表面 Al-OH 基の形成を行った(アルミナ表面の模擬)。

(2) アルゴンガスを 2 L/min の流量で trimethoxy(propyl) silane (TMPS) (Fig. 7) 中でバブリングさせて、2. 1(2)と同様に大気圧プラズマ発生装置に導入して大気圧プラズマを発生させ、アルミニウム板に照射した(大気圧プラズマ CVD)。

Fig. 3 との差はアルゴンを TMPS でバブリングさせるところのみである。PE がグラフト可能であることから、アルキル基が開始ラジカル源として働くことがわかっており、TMPS は CVD 後もアルキル基を有している。このことから、TMPS を大気圧プラズマ CVD することにより、材料表面に開始ラジカルが形成されることが予想される。

(3) 上記で CVD 処理を行ったアルミニウム板を、AMPS 10wt%水溶液(NaOH で pH を 4 に調整)中に浸漬し、50°C, 2h でグラフト重合を行った。

(4) グラフト重合の前後でアルミニウム板の XPS を測定し、評価を行った。また、アルミニウム板の表面にマイクロペットを用いて 2.5 μ L の純水を接触させて親疎水性の観察を行った。

3. 結果および考察

3. 1 ポリイミド多孔質膜を用いた PF 膜の作製

モノマーである AMPS の濃度や SDS の濃度を変更することで、ポリイミド多孔質膜基材に対して、現時点で最大で 56.7wt%の膜重量の増加を確認した。**Fig. 8** よりグラフト前の多孔質膜では疎水性であり水をはじいて濡れないのに対して、AMPS ポリマーグラフト後の膜は水に濡れており、親水性を獲得していること、また、ポリエチレン多孔質基材にグラフトした場合には溶媒により膜が膨潤するのに対し、ポリイミド多孔質基材にグラフトした場合には膜膨潤は観察されず、ポリイミド多孔質膜の高い膨潤抑制効果が発揮されていることがわかった。

Fig. 9 にグラフト前後の膜の FT-IR の変化を示す。カプトンおよびユーピレックスの双方に対してグラフト後に AMPS ポ

リマーに特徴的なピークが現れていることからグラフト重合の成功を確認した。

Fig. 10 にはグラフト率に対する膜の溶媒圧透過性の変化を示す。縦軸が対数軸であることに注意されたい。グラフトにより溶媒の圧透過性は劇的に変化し、これは膜細孔がグラフトポリマーにより閉塞していることを強く示唆している。特に細孔径が小さい多孔質基材の膜(PI③)の場合、グラフト率が小さくても比較的膜細孔が閉塞しやすい傾向を見て取ることができる。これは物理的な描像とも一致している。ただし、同等の基材に対して、同等のグラフト率の膜においても透過性に差が出ることもあり、これは膜の均一性が影響していると予想している。今後より均一にグラフトポリマーにより細孔を閉塞させる技術が望まれる。

また、PI②とPI③は同じ Kapton 由来の膜であり、細孔径は PI③の方が小さいため、比表面積が大きいにもかかわらず、グラフト量は細孔径が大きい基材の方が大きい。これは微細孔にモノマー溶液が侵入できておらず、グラフトが十分になされていないことを示唆している。



Fig 8. ポリエチレン(対照実験)とポリイミド多孔質膜の水への濡れ性と膨潤抑制性能の比較

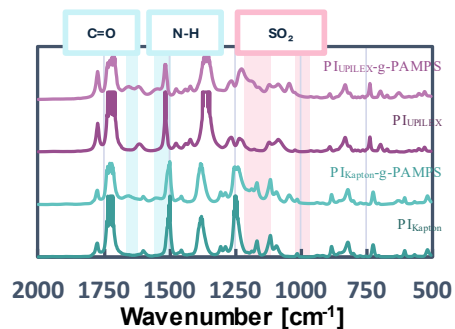


Fig 9. ポリイミド多孔質膜(Kapton および UPILEX)のグラフトによる FT-IR の変化

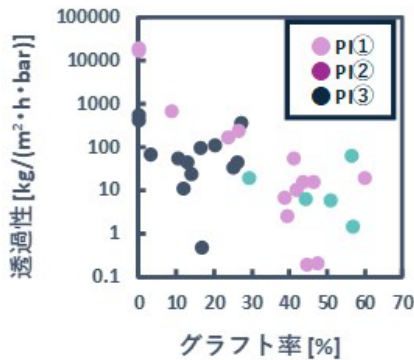


Fig. 10. ポリイミド多孔質膜の細孔フィリング膜におけるグラフト率と溶媒蒸透過性の関係

3. 2 PF 膜の製塩性能の評価

標準の陽イオン交換膜(CMVN)においては $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ 程度の膜抵抗であったのに対し、本膜は 15~35%程度のグラフト率の膜は $0.20 \sim 0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度と低い膜抵抗の値をとった (Fig. 11)。一方で、グラフト率が 3.7%のものが膜抵抗が $4.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と高い膜抵抗を示した。グラフトにより、膜が親水性とイオン透過性を獲得し、膜抵抗が低下したことが示唆されているが、グラフト率に対して膜抵抗の一定の傾向は得られておらず、現時点では明確な傾向を見出せていない。これは、3. 1で述べた膜作製の均一性が原因であることが予想される。

また、Fig. 5の電気透析装置による各膜の NaCl 濃縮試験の結果を Table 2 に示す。0.5 mol/L の原液に対して、現行膜では 2.6 mol/L まで濃縮されるのに対し、グラフト膜では 0.7~0.9 mol/L 程度までしか濃縮は確認されなかった。前述のように膜抵抗が小さいにもかかわらず、このように濃縮が行われなかった理由について、本来は陽イオン交換膜として Na^+ のみを通すべきところ、 Cl^- も透過している可能性が示唆された。

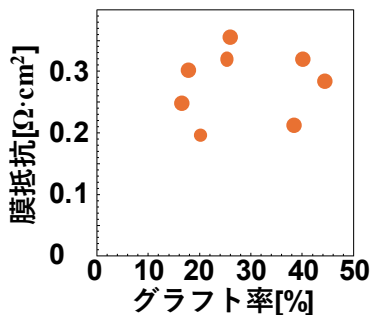


Fig. 11. ポリイミド多孔質膜 (PI③) の細孔フィリング膜のグラフト率と膜抵抗の関係

Table 2. ポリイミド多孔質膜 (PI③) の細孔フィリング膜のグラフト率、膜抵抗と NaCl 濃縮試験結果 (Reference として市販膜)

	グラフト率 [%]	膜抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	濃度 [mol/L]
1	24.2	0.14	0.72
2	15.2	0.27	0.72
3	29.0	0.28	0.82
4	25.0	0.39	0.72
5	3.7	4.69	0.86
市販膜			2.60

そこで、Fig. 6 に示す Na^+ と Cl^- の移動を測定するための輸率測定装置を作製し、 Na^+ と Cl^- の輸率の測定を行った。この結果、標準の陽イオン交換膜 (CMVN) では Na^+ の輸率が 1.0 と算出され、イオン電流のほぼ 100% を Na^+ が担っているのに対し、グラフト膜 (グラフト率 8%) の Na^+ の輸率は約 0.6 と算出され、 Na^+ と同時に Cl^- が移動していることが分かった。これはグラフト率が低い状態では、膜細孔が十分に閉塞していないことに起因していると考えられる。現時点では、十分な性能を持つ陽イオン交換膜の作製に成功していない状況ではあるが、ひとつには大気圧プラズマグラフト重合の技術引継ぎが完了しておらず、良質な膜を作るに至っていないことが課題として挙げられる。また、3. 1において、グラフトポリマーが均一にグラフトできない課題があり、これを解決する必要がある。

3. 3 長尺 CNT を用いた超薄支持膜の開発

長尺 CNT を 1 mA の定電流で電気化学的酸化を行ったところ、Fig. 12 に示すとおり、約 1.6 V vs Ag/AgCl の電位で酸化反応が進行することが確認された。酸化中に大きく電位が変動しなかったことから、比較的均一に酸化反応が進行していることが示唆されている。

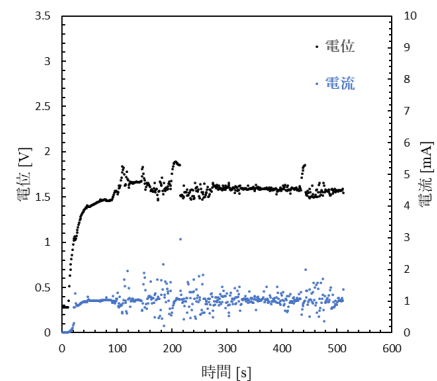


Fig. 12. 長尺 CNT の定電流処理 (電気化学的酸化) における電位の時間変化

超音波分散を行った後の、長尺 CNT 分散液外観と吸光度の結果を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。未処理(電気化学的酸化無し, SDBS なし)の場合には分散液の吸光度はほとんど変化していない。これは、長尺 CNT は軸方向に強い vdW 力で凝集しているためと考えられる。これに対し、界面活性剤である SDBS の添加もしくは電気化学的酸化を行った場合には分散が可能となり、さらには両者を同時に適用した場合には、どちらか片方の処理に比べてさらなる分散性を示した。上澄み溶液の UV-vis により分散液濃度を半定量的に測定したところ、Fig. 14 に示す通り、両者の併用により、どちらか片方だけの処理と比較して、5 倍以上の分散液濃度となった。

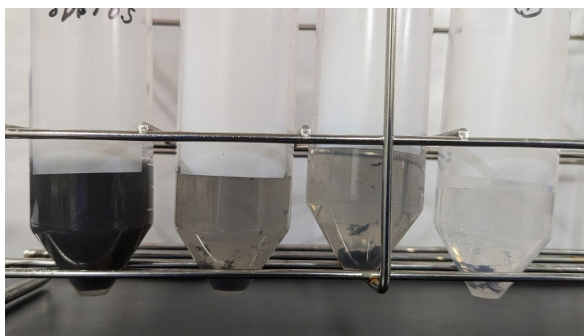


Fig 13. 長尺 CNT の超音波分散, 遠心分離後の上澄み溶液の外観
左から①電気化学的酸化後, 界面活性剤 SDBS 入り, ②電気化学的酸化のみ, ③SDBS のみ, ④未処理

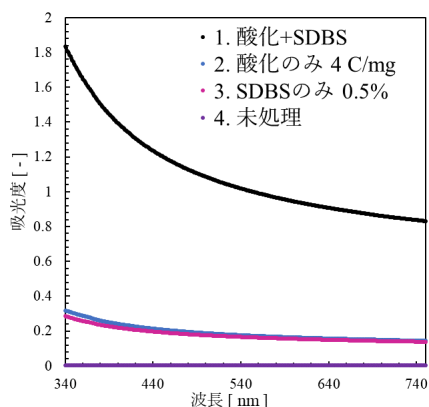


Fig 14. 長尺 CNT の超音波分散, 遠心分離後の上澄み溶液の UV-vis スペクトル
①電気化学的酸化後, 界面活性剤 SDBS 入り, ②電気化学的酸化のみ, ③SDBS のみ, ④未処理 (Fig.13 に対応)

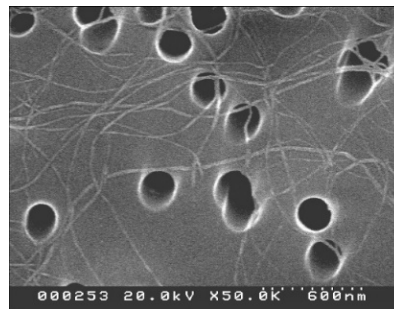


Fig 15. 長尺 CNT の分散状態の FE-SEM 写真(メンブレンフィルターに分散させた長尺 CNT を少量濾過して作製)

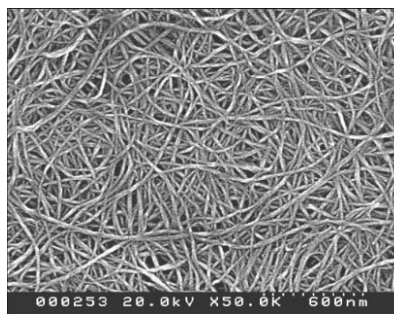


Fig 16. 長尺 CNT 自立膜表面の FE-SEM 写真

本研究で用いた NH_4BF_4 水溶液中における電気化学的酸化の方法は、もともとグラファイトの層間剥離によるグラフェンオキシド作製のための手法として開発された³。CNT のバンドル形成もグラファイトの層状構造形成と同様に、vdW 力での凝集により駆動されていることから、同様の手法を CNT にも適用することで、軸方向に解繊されることを狙った。Fig. 15 は、電気化学的酸化+SDBS によって超音波処理した長尺 CNT 分散液を、少量だけメンブレンフィルターに透過させたサンプルを FE-SEM で観察した結果であり、CNT のバンドルがほどこけ、少なくとも軸方向に μm オーダーの長さが保たれていることから、ある程度 CNT の軸方向特異的にデバンドルがなされたことがわかる。電気化学的酸化+SDBS 添加後の超音波処理により、通常の超音波分散では分散の難しい長尺 CNT を効率的に分散することに成功した。

Fig. 15 が長尺 CNT 分散液をメンブレンフィルターに少量透過させたサンプルであるのに対し、Fig. 16 は長尺 CNT を充分量透過させた場合の表面 FE-SEM 写真であり、長尺 CNT が密に積層することで、多孔質構造を形成していることが見て取れる。長尺 CNT 膜はトルエンには分

散しない一方で、基膜であるメンブレンフィルターはポリカーボネートから形成されており、トルエンによって溶解し、除去することができる。フィルターのみを選択的に除去することによって長尺 CNT 自立膜の作製に成功した。その外観は Fig. 17 のような黒色度が高い薄膜となった。作製した CNT 膜の厚みは 1–2 μm であり、従来の高分子膜と比べて一桁薄い膜を作ることに成功した。

また、市販の短尺 CNT、電気化学的酸化処理前の長尺 CNT、自立膜化した長尺 CNT (電気化学的酸化、超音波処理後に濾過、フィルター除去) の Raman 分光の結果を Fig. 18 に示す。1300 cm^{-1} 付近の D バンドはグラファイト構造の乱れと欠陥に起因するピーク、1600 cm^{-1} 付近の G バンドはグラファイト様構造由来のピークであり、そのピーク比 I_D/I_G は構造欠陥の割合を表している。長尺 CNT は調整された状態においても市販の短尺 CNT に比べて構造欠陥の割合が多く、これが電気化学的酸化処理を経ることにより、さらに構造欠陥を多く含む形になることが判明した。

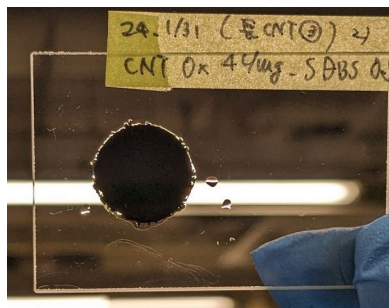


Fig 17. 長尺 CNT 自立膜の外観

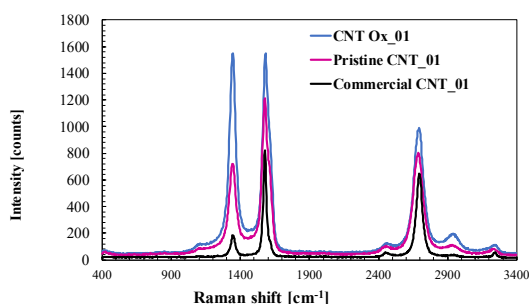


Fig 18. 市販の短尺 CNT, 長尺 CNT (電気化学的処理前), 長尺 CNT 自立膜 (電気化学的処理後, 界面活性剤入り超音波洗浄後) の Raman スペクトル

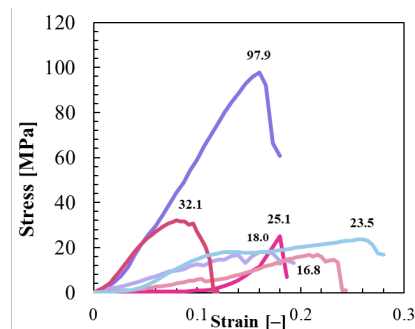


Fig 19. 長尺 CNT 自立膜の応力-ひずみ曲線

長尺 CNT 自立膜の引張強度試験の結果を Fig. 19 に示す。短尺 CNT を用いた自立膜は既報により報告がなされており、14.8 MPa の引張強度であった⁴。これに対し、本研究の長尺 CNT 自立膜は、前述の Raman 結果からも明らかなように、電気化学的酸化処理により欠陥構造が多くなっているにもかかわらず、最小で 16.7 MPa、最大で 97.9 MPa と、いずれのサンプルにおいても短尺 CNT の値を得られ、高強度支持薄膜の可能性を示した。CNT の化学的還元処理を行うことで、欠陥構造の解消および表面間の vdW 相互作用の回復に起因したさらなる引張強度の向上が期待される。

長尺 CNT 膜の支持膜としての性能を評価するため、透水性の実験を行った。メンブレンフィルターのみでの透水性は 9000 LMH/bar、これに長尺 CNT がのった膜の透水性は 1900 LMH/bar であることから、長尺 CNT 自体は 2400 LMH/bar の透水性を持つことが計算される。これは気膜であるメンブレンフィルターの約 1/4 の透水性であり、まだ十分な透水性とは言えないが、さらなる薄膜化もしくは CNT 間の距離を開けることにより、高透水性が達成されることが期待される。薄膜化のためにはさらなる高強度化が必要となるが、前述の長尺 CNT 膜の還元処理や CNT 間の架橋処理を方策として考えている。また、CNT 間の距離を開けるため、CNT に強解離基を導入する、もしくは CNT に強解離基ポリマーを吸着させることにより、静電相互作用によりチューブ間距離を離す方法を検討している。

3. 4 大気圧プラズマ CVD を用いた無機材料へのグラフト

Fig. 20 に①未処理アルミニウム、②硝酸処理後、③ TMPS を用いた大気圧プラズマ CVD 後、④ AMPS のグラフト重合後のサンプルに水滴を滴下させたときの写真を示す。

アルミニウム板の硝酸処理により、親水化がなされ(②)(表面の Al-OH の形成によるものと予想される)、TMPS の大気圧プラズマ CVD により、表面は疎水化されている様子が観察できる(③)。TMPS はシランカップリング剤であり、メキシ基の解離によりプロピル基が導入されたことにより、疎水化されたことが予想される。このサンプルを AMPS モノマー溶液に浸漬させることでグラフト重合が進行し、再度親水化された(④)ことが示唆されている。

グラフト層は数十～百 nm 程度と非常に薄いため、FT-IR による検出が難しいことが予想された。このため、表面の数 nm の情報を調べることができる XPS を用いて分析を行った。Fig. 21 には TMPS を用いた大気圧プラズマ CVD 後(グラフト重合前)と、AMPS のグラフト重合後の XPS(N1s および S2p)の結果を示す。グラフト重合によって、重合前のサンプルには観察されなかった N1s および S2p のピークが出現した。グラフト重合時に用いた薬品は AMPS モノマー(Fig. 2 に示した分子構造)と NaOH、純水のみであり、重合後に十分に洗浄を行っていることを勘案すると、上記の親水化の結果と合わせて、N1s および S2p のピークは AMPS グラフトポリマーに由来するものと考えられる。このことから、TMPS の大気圧プラズマ CVD により、グラフト重合の開始ラジカルがアルミニウム板表面上に形成され、これを開始点としてグラフト重合が進行し、アルミニウム板(無機材料)へのグラフトに成功したことが強く示唆された。本法の活用により、無機材料をはじめとする様々な基材に大気圧プラズマグラフト重合を行うことができようになると考えられる。



Fig 20. 左から①アルミニウム板(未処理), ②硝酸処理後, ③大気圧プラズマ CVD 後, ④グラフト重合後のサンプルの水滴接触の写真

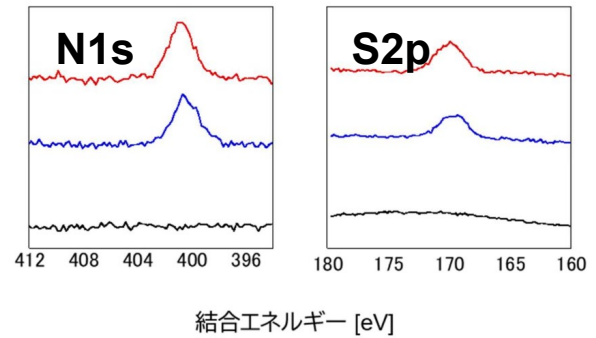


Fig 21. グラフト処理したアルミニウム板の XPS 結果
一番下:大気圧プラズマ CVD 後, 上の 2 つはグラフト重合後

4. 結論

本研究においては、まずポリアミド多孔質膜に対してスルホン酸基を持つ AMPS モノマーを大気圧プラズマグラフト重合法により重量比で最大で 57%グラフトすることに成功し、PF 膜を作製した。グラフトポリマーは多孔質膜基材の細孔を良く閉塞し、水に浸漬させても膨潤を示さず、内部にグラフトされた強解離性のポリマーに対しても強い膨潤抑制効果を示すことが明らかになった。一方で、グラフト重合の不均一性などが生じていることも示唆された。

グラフト膜を用いて、 Mg^{2+} 濃縮、すなわち Mg^{2+} と Na^+ の分離を行うためには、まず Na^+ と Cl^- の分離を行う必要がある。膜抵抗、NaCl 濃縮試験を行ったところ、膜抵抗は従来膜に対して一桁程度小さい値を得たものの、NaCl の濃縮は低い値にとどまり、その原因として膜が Na^+ と同時に Cl^- を透過してしまっていることが輸率測定により明らかになった。現時点では高グラフト率の膜を試験に供することができておらず、継続しての検討を行っている。

さらなる膜性能の向上には、イオン交換膜の薄膜化が重要であり、長尺 CNT を用いて、従来の膜よりも一桁薄い 1-2 μm の自立多孔質膜の作製に成功した。電気化学的酸化処理と界面活性剤中での超音波分散を組み合わせることにより、vdW 力の強い長尺 CNT を良好に分散させ、濾過により自立膜とすることに成功した。CNT 膜や無機膜基材に対してビニルポリマーをグラフトする手法を確立するため、アルキル基を持つ TMPS の大気圧プラズマ CVD により、開始ラジカルを発生させるアルキル基を、アルミナ表面に導入することに成功し、これを起点として機能性ビニルポリマーのグラフト重合を行うことに成功した。

5. 今後の課題

5.1 PF 膜作製とイオン分離膜への展開の課題

ポリイミド多孔質膜自体は、その構造に含まれる水素原子(開始ラジカルになる)が少ないため、グラフト率を大きくすることが難しいという課題がある。本研究においては、種々の条件の検討により、57%までグラフト率を伸ばすことに成功したが、膜抵抗測定や NaCl 濃縮試験にグラフト率の高い膜を供することができず、十分な Na⁺と Cl⁻の分離を達成できていない状況である。

これを解決するために、技術的継承を進めている最中であるが、もう一つの方策として、さらにグラフト率を向上させ、細孔内を完全に充填する技術の確立が必要である。特に、同じカプトンから成る膜においても細孔径が 100 nm の方が 300 nm のものよりもグラフト率が低い結果になった。表面積当たりのグラフト量が同じ場合には、比表面積の大きな 100 nm の方が付きやすいことが想定されるが、この結果は、グラフト重合時にモノマー溶液が 100 nm 多孔質膜の内部にまで侵入しきれていない可能性を示唆している。界面活性能がさらに高い界面活性剤を用いるなど、微細孔の利用が可能になれば、より大きなグラフト率の実現も見込まれる。また、グラフト率が同じでも、膜の透過性が大きく変わることが確認され、グラフト重合の均一性に起因していることが考えられ、これを向上させる技術の確立が必要である。これらの成功を通じて Mg²⁺回収技術に取り組むことが可能になると考えており、現在進行形で研究を進めている。

5.2 長尺 CNT 自立膜の課題および今後の研究方針

長尺 CNT 自立膜の透過性は、現時点ではまだメンブレフィルターよりも小さく、超薄支持膜として使用するためには、透過性のさらなる向上が必要である。そのためには、自立膜のさらなる薄膜化と CNT の密集度を下げるという2つの戦略が考えられる。必要となる技術としては、長尺 CNT 膜の強度を上げることでさらなる薄膜化にも耐えられるようにすること、CNT 間の距離をあけること、の達成が必要である。現在の長尺 CNT 自立膜の構造をより正確に把握することも必要であり、長尺 CNT 自立膜の厚膜を作製し、CNT の真密度から長尺 CNT 自立膜の空隙率を計算する。さらに、純水の圧透過係数から Hagen-Poiseuille 式を用いて細孔径を見繕う。

現在の長尺 CNT 自立膜は電気化学的に酸化されたままの長尺 CNT から成っており、Fig. 18 の Raman 分光の結果が示す通り、構造欠陥の多い構造となっている。これに対し、膜化後に還元処理を行い、表面のグラファイト構造を回復させて vdW 力を回復させることで、膜構造を保持しつつ、強度の向上を図る。

さらに、長尺 CNT 自立膜は Fig. 16 に示すような密集構造を形成しており、細孔径が nm~数十 nm 程度と非常に小さいことが予想される。膜細孔構造をルーズな構造にすることで透過性を向上させることが可能となると予想される。理論的には CNT 同士の距離を 2 倍にすれば透過性は 4 倍になる。CNT 同士を遠ざけるために、CNT 同士を反発させることが考えられ、例えば CNT の表面に OH 基を足掛かりにスルホン酸基などの強解離基を導入する、もしくは CNT 分散の際に強解離基を持つポリマー(例えば AMPS ポリマーなど)を CNT に吸着させることにより、静電反発力を用いて CNT 間距離の増大を図る。また、スプレー法などの採用など、塗布方法の変更による CNT 密度の低減を図ることもできると考えられる。この際、CNT 同士の距離が広がることで自立膜の強度が下がることが心配されるが、これを上述の還元処理と組み合わせることで回避することを目論んでいる。また、長尺 CNT の別の酸化処理方法として、CNT の表面のダメージを最小化するような分散方法についても検討を行っている。

十分な強度と透過性を持つ CNT を作製することに成功した後、3.4の大気圧プラズマ CVD を組み合わせたグラフトを行い、超薄陽イオン交換膜の作製について検討を進めたい。

ビニルポリマーをポリイミド多孔質膜のような機械的強度の高い基材中に閉じ込めることにより、高密度の固定負電荷の官能基を持つ膜を作るというコンセプト自体には問題は無いと考えており、それを実現する技術がまだ完成していないことが問題であると考えられる。個々の技術開発・改善に取り組むことにより、非膨潤ビニルポリマーで官能基密度が高い PF 膜を達成し、Mg²⁺回収につなげると同時に、薄膜化による処理速度向上についても検討を進めている最中である。

謝辞： 海水総合研究所 吉川直人先生, 永谷剛先生, 中川朝美様に, 膜抵抗および電気透析試験のご協力, さらに海水処理に関する様々なご指導をいただいたことに心より感謝申し上げます。また, 近畿大学の杉目恒志先生に, 長尺 CNT のご提供, 理解深化のためのディスカッションをいただいたことを心より感謝申し上げます。

6. 文献

1. Yamaguchi, T., Nakao, S., Kimura, S., Plasma-graft filling polymerization - preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid-mixtures. *Macromolecules*, 2020. 611
2. Sugime, H., et al., Ultra-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources. *Carbon*, 2021. 172: p. 772-780.
3. Komoda, M. and Y. Nishina, Fabrication of binderless electrodes via non-destructive electrochemical oxidation/reduction of graphite sheets using BF₄ salts. *Electrochimica Acta*, 2022. 430: p. 141087.
4. Zhou, Z.Y., et al., Carbon nanotube-supported polyamide membrane with minimized internal concentration polarization for both aqueous and organic solvent forward osmosis process. *Journal of Membrane Science*, 2020. 611.

Investigation and Thin Film Formation of a Non-Swelling Vinyl Polymer Membrane for Recovering High-Concentration Mg^{2+} from Brackish Water

Hidenori Ohashi

Tokyo University of Agriculture and Technology

Summary

As one of the most valuable resources and the lightest among practical metals, the demand for Mg is expected to increase significantly. A promising source of $MgCl_2$, which is a major ingredient for Mg, is the wastewater produced during electrodialysis for salt production. To obtain $MgCl_2$ at high concentrations, an efficient separation membrane for Mg^{2+} and Na^+ is required. For this purpose, fabrication of a membrane with high content of immobilized anions that can strongly interact with cations is necessary. In the present study, a membrane with a high density of immobilized anions was prepared using atmospheric pressure induced plasma graft polymerization; a polymer with sulfonic acid side groups (immobilized anions) was grafted onto the pores of a mechanically strong polyimide porous membrane. The resultant membrane did not swell, maintaining its anion concentration inside even in water.

To separate Mg^{2+} and Na^+ , Na^+ should permeate through the membrane selectively. With the cooperation of The Salt Industry Center of Japan, the membrane resistance and NaCl electrodialysis performance were measured. The resistance of the fabricated membrane was around $0.2\text{--}0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which was lower than conventional membranes. However, the NaCl electrodialysis performance was found to be low. It suggested that, Cl^- ion was permeating along with Na^+ , which was not desirable. To verify this hypothesis, the transport numbers of Na^+ and Cl^- were measured. It was confirmed that the transport number of Na^+ was lower than that of conventional membranes, indicating that the current grafting rate was insufficient to fully fill the pores with sulfonic groups. Increment of the grafting rate is expected to enhance the Na^+ transport number and lead to an efficient separation of Mg^{2+} and Na^+ .

Another critical issue for increasing the processing rate is the "thinning of the separation membrane." A typical thickness of conventional membranes are tens of μm . Ultralong carbon nanotubes (CNTs) with high tensile strength was fabricated. By dispersing ultralong CNTs using electrochemical oxidation and fabricating membranes through filtration, self-standing membranes with a thickness of less than $2 \mu\text{m}$ were fabricated. These membranes exhibited a permeability of approximately 2400 LMH/bar, indicating sufficiently porous structure of the membranes.