

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06541

研究課題名(和文) 相分離イオンチャネル構造を有する中空糸型イオン交換膜の開発

研究課題名(英文) Development of hollow fiber ion exchange membrane having phase separation ion channel structure

研究代表者

垣花 百合子 (KAKIHANA, Yuriko)

山口大学・大学院創成科学研究科・助教(特命)

研究者番号：90592014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：中空糸型PVA系イオン交換膜を作製し、基礎特性とイオン輸送特性への影響を検討した。作製した中空糸型PVA系イオン交換膜モジュールのドナン透析実験を行った結果、イオン透過流束およびイオン透過係数の値は、市販膜AMX、CMXを用いた結果と比較すると同等かそれ以上の値を示すことがわかった。しかし、イオン選択性は市販膜よりも低い値を示した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in preparing the PVA-based hollow fiber (HF) type ion exchange membranes (IEMs) whose ionic transport properties of the obtained PVA-based IEMs to evaluate the relationship between the transport properties and the preparation conditions. Ion permeation experiments in Donnan dialysis, the value of ion flux (J) and ion permeability (P) showed constant value independent of glutaraldehyde (GA) concentrations. As a result, selectivity coefficient increased as GA concentrations increased. The flux of HF membranes was almost equal to or greater than that of the commercial IEMs, Neosepta AMX and CMX (ASTOM Corp., Japan). The selectivity coefficient of the HF membranes was lower than the commercial IEMs.

研究分野：高分子化学

キーワード：イオン交換膜 拡散透析 イオンチャネル構造 中空糸

1. 研究開始当初の背景

イオン交換膜 (IEM) は工業的に広く応用されており、主なものは電位差によりイオンを膜透過させる電気透析や濃度差を利用する拡散透析 (DD) である。有害イオンの除去、酸・アルカリおよび塩の回収などを目的としている DD システムは、濃度差を駆動力とするため省エネルギー・低コストであるが、電気透析と比較してイオンの膜透過流束が小さく、大面積の膜モジュールが必要となる。これまで DD システムの欠点を補うために、ポリスルホン (PSF) やポリビニルアルコール (PVA) を基材とした中空系型 IEM の開発が行われているが、いずれもイオン透過性および機械的強度の向上には至っていない。このように実用化に耐えうる中空系型 IEM は未だ開発されていない。

2. 研究の目的

本研究では、平膜より約 10 倍充填密度が高く市販 IEM より 50 倍以上高いイオン透過性を有する相分離イオンチャンネル構造を形成した中空系型 IEM の開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では以下 (1) ~ (3) の方法により中空系型 IEM の開発を実施した。

(1) 平膜型 PSF 陽イオン交換膜 (PSF-based CEMs) の作製と基礎特性評価

PSF の側鎖に *p*-スチレンスルホン酸エチルエステル (EtSS) をイオン交換基として有するグラフト共重合体 (PSF-*g*-EtSS) を合成した。この PSF-*g*-EtSS を用いて平膜型 PSF-based CEMs を作製し、160 °C での熱処理およびグルタルアルデヒド (GA) による架橋後、基礎特性評価を行った。

(2) PVA 系中空系型イオン交換膜 (PVA-based IEMs) の作製と基礎特性評価

PVA 系ブロック共重合体 PVA-*b*-SSA (A-195) および PVA-*b*-VBTAC (K195) を合成した。これらを用いて中空系型陽イオン交換膜 (PVA-based CEMs) と中空系型陰イオン交換膜 (PVA-based AEMs) を作製し、160 °C での熱処理およびグルタルアルデヒド (GA) による架橋後、基礎特性評価を行った。

(3) PVA 系中空系型イオン交換膜 (PVA-based IEMs) のイオン輸送評価

(2) で作製した中空系型 PVA-based CEMs および中空系型 PVA-based AEMs を用いてモジュールを作製し、イオン輸送特性評価を行った。モデル系として PVA-based CEMs では回収イオンを硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、駆動力イオンを塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) として用い、PVA-based AEMs では回収イオンをカルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>)、駆動力イオンを塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) として用いた。

4. 研究成果

(1) 平膜型 PSF-based CEMs の作製と基礎特

性評価

表 1 に作製した平膜型 PSF-based CEMs の基礎特性を示す。共重合体の EtSS 含有量が増加するにつれてイオン交換容量 (IEC) および含水率 (WU) が増加した。一方、膜抵抗 ( $R_m$ ) 及び輸率 ( $t_{d+}$ ) は WU の増加に伴い、減少した。これは WU の増加に伴い、イオン輸送領域が増大したためだと考えられる。

表 1 平膜型 PSF-based CEMs の基礎特性

Sample CEM	$C_{CM}^p$ [mol%]	$r_{EtSS}$ [wt.%]	$d_D$ [ $\mu$ m]	WU [%]	IEC [meq/g]	$R_m$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$t_{d+}$ [-]
1	1.8	93	55	140	0.83	1.4	0.92
2	6.7	46	40	38	0.71	6.2	0.99
3	6.7	93	110	310	1.6	0.5	0.80
4	8.4	46	30	78	0.61	2.3	0.98
CMX	-	-	170	30	1.8	3.0	0.98

$C_{CM}^p$ : CM group content in the polymer,  $r_{EtSS}$ : EtSS ratio in the reaction mixture,  $d_D$ : thickness at a dry state, WU: water uptake, IEC: ion exchange capacity,  $R_m$ : membrane resistance,  $t_{d+}$ : dynamic transport number for cations

図 1 に平膜型 PSF-based CEMs の輸率と膜抵抗の関係を示す。この図の左上に位置する膜ほど拡散透析においてより良い性能を示す。CEM4 の  $t_{d+}$  は市販 CMX と比較して 0.98 とほぼ同等な値であり、 $R_m$  は 2.3  $\Omega$ cm<sup>2</sup> と低い値であった。これらの結果から PSF-based CEMs を用いることにより高い対イオン選択性およびイオン透過流束を有する中空系型 IEM への適用の可能性が示唆された。

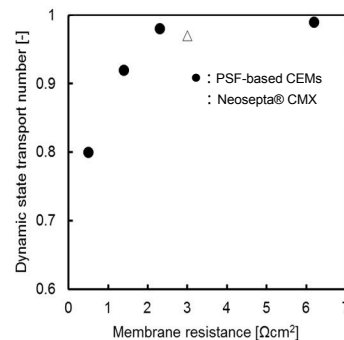


図 1 PSF-based CEMs の輸率と膜抵抗の関係

(2) PVA 系中空系型イオン交換膜 (PVA-based IEMs) の作製と基礎特性評価

図 2 に PVA 系ブロック共重合体 PVA-*b*-SSA (A-195) および PVA-*b*-VBTAC (K-195) の化学構造式、図 3 に中空系膜作製装置の概略、表 2 に紡糸条件を示す。

作製した中空系膜 A-195 および K-195 の IEC はそれぞれ 0.27 meq/g、0.41 meq/g であり、理論値の 1/4 ~ 1/6、市販膜の 1/5 ~ 1/10 であることがわかった。このことから、中空系膜 A-195 および K-195 に荷電基が存在することが確認できた。

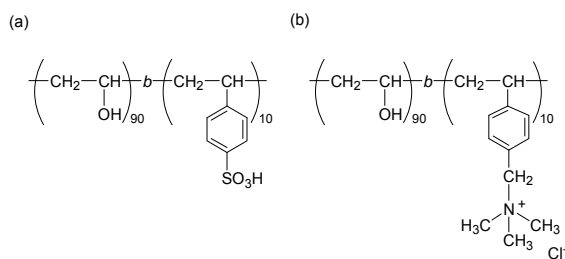


図2 PVA系ブロック共重合体の化学構造式 (a) A-195、(b) K-195

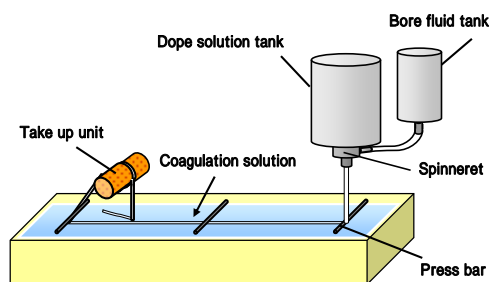


図3 中空糸膜作製装置の概略図

表2 紡糸条件

Spinning condition	A-195	K-195
Dope solution (wt%)	A-195/water (15: 85)	K-195/water (15: 85)
Bore fluid composition (wt%)	Water/ Sodium hydrate/ Sodium sulfate (83: 2: 15)	
Bore fluid flow rate (ml/min)	32	
Air gap (cm)	15	
External coagulant composition (wt%)	Water/ Sodium hydrate/ Sodium sulfate (83: 2: 15)	
Dope solution temperature (°C)	90	
Bore fluid temperature (°C)	25	
External coagulant temperature (°C)	25	
Dimension of spinneret (mm)	I.D./ O.D. (0.4/ 2.0)	

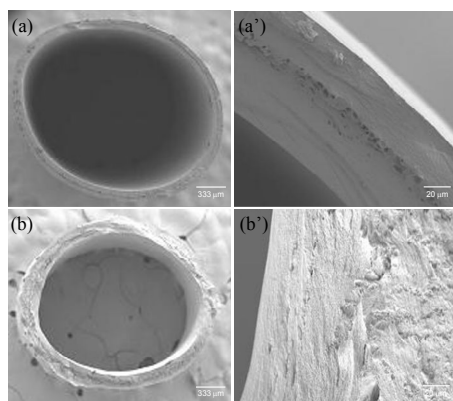


図4 中空糸型 PVA-based IEMs の SEM 断面観察写真 (a)・(a') 中空糸膜 A-195、(b)・(b') 中空糸膜 K-195

図4に作製した中空糸型 PVA-based IEM 断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察画像を

示す。いずれの中空糸膜においても非多孔構造を有することが確認できた。中空糸膜 A-195 の外径、内径および膜厚は、それぞれ 2.1 mm、2.3 mm、120 μm であり、中空糸膜 K-195 はそれぞれ 1.8 mm、2.1 mm、280 μm であった。

図5に中空糸型 PVA-based IEMs の含水率と GA 溶液の濃度との関係を示す。いずれの中空糸膜においても含水率は GA 溶液の濃度が増加するにつれて減少することがわかった。この理由として、中空糸膜 A-195 は中空糸膜 K-195 と比較して、結晶化領域が大きいためだと考えられる。

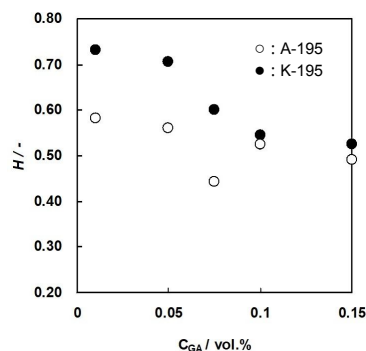


図5 中空糸型 PVA-based IEMs の含水率と GA 溶液の濃度との関係

図6に中空糸型 PVA-based IEMs の最大破断応力と GA 溶液の濃度との関係を示す。いずれの中空糸膜においても最大破断応力は GA 溶液の濃度が増加するにつれて増加した。

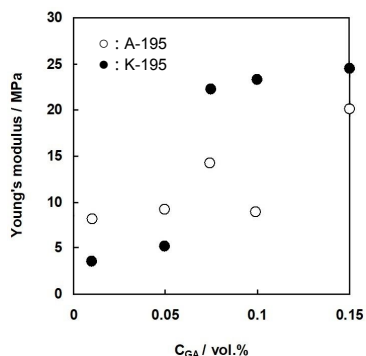


図6 中空糸型 PVA-based IEMs の最大破断応力と GA 濃度との関係

### (3) PVA系中空糸型イオン交換膜 (PVA-based IEMs) イオン輸送評価

図7に中空糸型 PVA-based IEMs モジュールを用いたドナン透析実験による選択性 (α) と GA 溶液の濃度との関係を示す。いずれの膜においても GA 溶液の濃度が増加するにつれて α の値は増加した。この理由としては、膜中の荷電基が非晶領域に凝集したことで、イオン輸送領域がより多く形成されたためと考えられる。ここでは図に示していないが、

PVA-based CEMs の場合、ナトリウムイオンの透過流束 ( $J_{Na}$ ) の値は GA 溶液の濃度が増加するにつれて減少したが、カルシウムイオンの透過流束 ( $J_{Ca}$ ) の値は GA 溶液の濃度によらずほぼ一定の値を示した。PVA-based AEMs の場合、塩化物イオンの透過流束 ( $J_{Cl}$ ) の値は GA 溶液の濃度が増加するにつれて減少したが、硝酸イオンの透過流束 ( $J_{NO_3}$ ) の値は GA 溶液の濃度によらずほぼ一定の値を示した。イオン透過係数 ( $P$ ) についても同様な傾向を示した。この理由としては、GA 溶液の濃度が増加するにつれて膜の含水率が減少するためである。

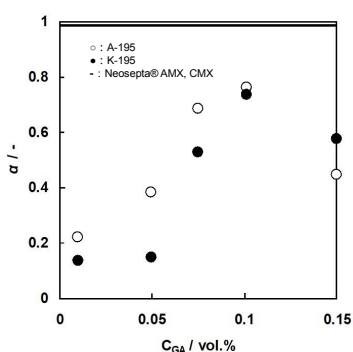


図7 中空系型 PVA-based IEMs の  $\alpha$  と GA 濃度との関係

以上より、本研究で作製した中空系型 PVA-based IEMs は熱処理による物理的架橋および GA 溶液による化学的架橋を行うことでイオン選択性の向上が可能であることがわかった。今後、熱処理条件や共重合体の組成を変化させることでより高い性能を有する中空系型イオン交換膜の作製が可能である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Y. Kakihana, K. Ukai, M. Higa, Preparation of cation-exchange membranes from polyisulfone with poly (sodium *p*-styresulfonate) graft chains, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **70** (6), 369-370 (2016). 査読有  
[https://doi.org/10.11457/swsj.70.6\\_369](https://doi.org/10.11457/swsj.70.6_369)

〔学会発表〕(計 件)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称 :

発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

垣花 百合子 (KAKIHANA, Yuriko)  
山口大学・大学院創成科学研究科・助教(特命)  
研究者番号 : 90592014

##### (2) 研究分担者

松山 秀人 (MATSUYAMA, Hideto)  
神戸大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 50181798

比嘉 充 (HIGA, Mitsuru)  
山口大学・大学院創成科学研究科・教授  
研究者番号 : 30241251

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :

##### (4) 研究協力者

( )