

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510109

研究課題名(和文)放射能除染に適する電気透析装置とそのイオン交換膜の研究開発

研究課題名(英文)Development of ion exchange membranes by radiation grafting for electrodialysis

研究代表者

陳進華(CHEN, Jinhua)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究員

研究者番号：30370430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：電気透析は、イオン交換膜と電力を利用してイオン性物質を分離する。陰極及び陽極の間に、陽イオンのみを透過させる陽イオン交換膜と陰イオンのみを透過させる陰イオン交換膜を交互に配列し、原水を流しながら、イオンの濃縮された部分(濃縮水)とイオンの希釈された部分(純水)とに分けられる。本研究は、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)フィルムを基材とし、放射線グラフト重合により陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜を合成した。そして電気透析用イオン交換膜として必要な性能(イオン交換容量、電気導電性)を評価した。さらに、セシウム水溶液を模擬溶液として、模擬溶液のセシウムイオン分離効果を検証した。

研究成果の概要(英文)：In an electrodialysis, the cation and anion exchange membranes are alternately placed, along with two electrodes at the extremities. The concentrate and the dilute compartments are formed between the two types of membranes. The ions in the dilute compartments are transported to the concentrate compartments by the applied electric field and get separated by the cation and anion exchange membranes. In this study, the cation and anion exchange membranes were prepared by radiation-induced graft polymerization of ethyl styrenesulfonate and chloromethyl styrene, respectively, onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE) films, followed by hydrolysis in the former case and quaternization in the latter case. The degree of grafting as well as the ion exchange capacity (IEC) and the conductivity of the prepared membranes were investigated. Furthermore, the cation and anion exchange membranes were tested in an electrodialysis cell using CsNO₃ aqueous solution in the dilute compartment.

研究分野：複合新領域

キーワード：放射線グラフト重合 イオン交換膜 電気透析

1. 研究開始当初の背景

福島原子力発電所の事故により、環境中に放射性物質が大量に放出され、その除染作業が急務になっている。電気透析での除染には、膜再生が不要などの利点がある。電気透析は、図1に示すように、イオン交換膜と電力を利用してイオン性物質を分離する。陰極及び陽極の間に、陽イオンのみを透過させる陽イオン交換膜と陰イオンのみを透過させる陰イオン交換膜を交互に配列し、原水を流しながら、イオンの濃縮された部分(濃縮水)とイオンの希釈された部分(純水)とに分けられる。

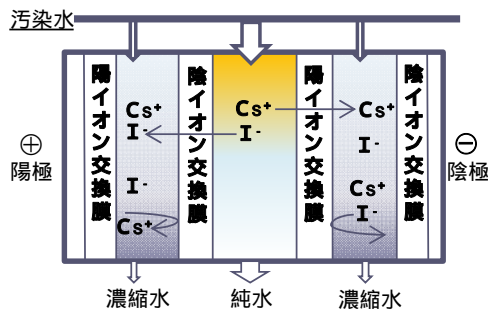


図1、電気透析の原理
陽イオンと陰イオンがそれぞれ陰極と陽極に移動することでセシウムイオン、ヨウ素イオンを除去する。

電気透析の最も重要な構成部材であるイオン交換膜は、主として化学的な方法で作製されているが、特性などはほとんど明らかにされておらず、実用的なものが得られているとは言い難い。我々は、高分子フィルムを基材として、放射線グラフト重合を利用することで、様々な陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜を作製してきた。このようなグラフト型高分子イオン交換膜は、高分子基材とモノマーグラフト鎖を選択することで、応用分野に応じた高性能なイオン交換膜を作製することが可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究目的は、放射線グラフト重合を利用することで、電気透析システムに適用するカチオン交換膜、アニオン交換膜を創製することである。そこで、高分子基材の選択や、グ

ラフト重合条件の最適化などを行い、高導電性と高機械強度を両立する陰イオン交換膜、陽イオン交換膜を合成する。また、放射能除染における電気透析の適用性を確立する。作製したイオン交換膜を電気透析装置にセットし、電気透析を行い、イオン分離効果を検討する。さらに、そのイオン分離効率を向上させるため、電気透析とイオン交換を併用する電気透析装置の設計も試みた。

3. 研究の方法

放射線グラフト重合による陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜の合成プロセスを図2に示す。高分子フィルム基材としては、フッ素系高分子であるエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)を用いた。高分子基材に放射線照射することでラジカルを生成させ、そのラジカルをモノマー重合開始点としてグラフト鎖を導入した。

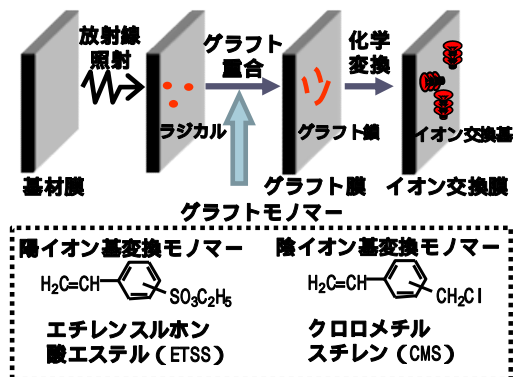


図2、放射線グラフト重合によるイオン交換膜の合成

放射線グラフト重合は、前照射法と同時照射法を検討した。図2に示すように、前照射法は、基材膜を放射線照射した後、モノマー溶液中に浸漬し、所定温度・時間においてグラフト反応を進行させる方法である。一方、同時照射法は、基材膜をモノマー溶液中に浸漬したまま照射することで、基材に生成したラジカルにより、その場でモノマーをグラフト反応させる方法である。陽イオン交換膜合成においては、陽イオン変換モノマーであるエチレンスルホン酸エステル(ETSS)をグラフト重合モノマーとして選択した。また、陰

イオン交換膜合成においては、陰イオン変換モノマーであるクロロメチルスチレン（CMS）をグラフト重合モノマーとして選択した。

得られたETSSグラフト膜を95の熱水に24時間浸し、加水分解処理することで陽イオン交換膜を得た。陽イオン交換膜のイオン交換容量（IEC）は滴定法で測定した。得られたCMSグラフト膜を室温で30%のトリメチルアミン水溶液中に24時間浸し、4級化反応を行うことで陰イオン交換膜を得た。

作製した陰イオン交換膜、陽イオン交換膜を小型電気透析装置へセットし、0.5 mol/L CsNO₃水溶液を模擬溶液および電極液として、模擬溶液のセシウムイオン分離効果を検討した。具体的には、白金コーティングしたチタンシートを陰極と陽極として、陰極と陽極の間に陽イオン交換膜、陰イオン交換膜を配列することでイオン除去室を構成する。電極液として0.5 mol/L CsNO₃溶液 10 mlを電極室に、模擬溶液としての10 mlの0.5 mol/L CsNO₃溶液をイオン除去室に循環させた。

4. 研究成果

(1) 同時照射グラフト重合

同時照射グラフト重合は、高分子基材膜をモノマーと接触したまま照射することで、モノマーを高分子基材膜へグラフト重合させることである。すなわち、放射線照射とモノマーグラフト重合を同時に行う簡便なプロセスである。

表1、ETFE基材膜へのCMS及びETSSの同時照射グラフト重合

溶媒	ETSS ^a (%)	CMS ^b (%)
アセトン	54.3	237.8
テトラヒドロフラン	13.6	170.3
クロロホルム	8.2	63.6
酢酸エチル	7.8	282.6

a), 28.5wt% ETSSモノマー溶液中同時照射; b), 50wt% CMSモノマー溶液中同時照射; 照射線率、3 KGy/h; 照射時間、16時間、室温照射、大気雰囲気。

表1には、ETSS及びCMSモノマーのETFE

基材膜への同時照射グラフト重合反応の結果を示した。ETSS及びCMSモノマーの濃度は、それぞれ28.5wt%と50wt%で、照射線量は4.8kGy（3kGy/hの線量率で16時間照射）であった。

ETSSモノマーは、アセトン溶液中で54.3%のグラフト率に達した。また、テトラヒドロフラン、クロロホルム及び酢酸エチル溶液中では、低いグラフト率だったが、グラフト重合の進行は確認できた。一方、CMSグラフト重合では、いずれの溶媒中でも、高いグラフト率を得ることができた。特に、アセトン及び酢酸エチル中では、グラフト率は200%以上に達した。今後、照射条件（線量、線量率、照射雰囲気、照射温度、モノマー濃度及び溶媒種類）を最適化することで、高グラフト率を目指していく。

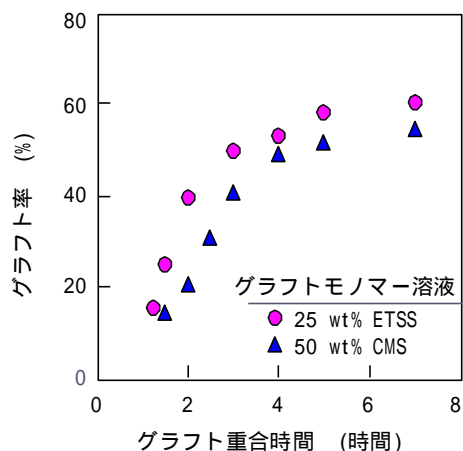


図3、グラフト率とグラフト重合時間の関係
基材、ETFE膜；前照射線量、3.0 KGy；溶媒、1, 4-ジオキサン；80；アルゴンガス雰囲気。

(2) 前照射グラフト重合

前照射グラフト重合は、高分子基材膜への放射線照射とグラフト重合反応を別々の場所で行うため、放射線照射を外部に委託し、照射施設を投資しなくてグラフト膜の開発・生産ができるメリットがある。図3には、ETSS及びCMSモノマーのETFE基材膜への前照射グラフト重合反応の結果を示す。いずれのモノマーも、グラフト重合反応の時間とともに、グラフト率が増加することが分か

った。7時間後のETSS及びCMSモノマーのグラフト率はそれぞれ60.7%及び54.9%に達した。また、前照射線量、モノマー溶液濃度、溶媒種類及びグラフト温度を調整することで、グラフト率が100%に達することが分かった。

ETSSグラフト膜を95℃の熱水に24時間浸し、加水分解処理した。この処理により、ETSSグラフト鎖にある疎水性のスルホン酸エチルエステル基が加水分解し、親水性のスルホン酸基に変換することで、陽イオン交換膜を得た。また、CMSグラフト膜を室温で30%のトリメチルアミン水溶液中に24時間浸し、4級化反応を行った。この四級化反応により、CMSグラフト鎖にある疎水性のクロロメチル基がアミン化し、親水性の4級アンモニウム基に変換することで、陰イオン交換膜を得た。

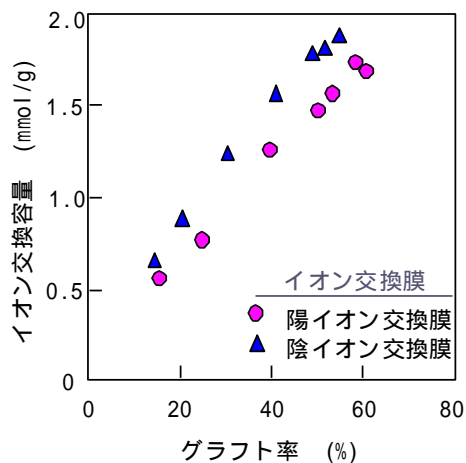


図4、イオン交換容量とグラフト率の関係

(3) イオン交換容量

陽イオン交換膜のイオン交換容量は、塩化ナトリウム水溶液中に陽イオン交換膜を浸漬し、イオン交換反応により遊離した水素イオンを、標準水酸化ナトリウムにより中和滴定することで求めた。図4は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜のイオン交換容量とグラフト率の関係を示す。図から、イオン交換容量は、いずれの膜もグラフト率の増加に伴

って増加することが分かった。これは、グラフトされたモノマーがイオン交換基の前駆体であるためである。従って、グラフトされたモノマーの全てがイオン交換基に変換されれば、理論上はグラフト率からイオン交換容量を求めることができる。本研究では、計算で求めたイオン交換容量と測定で求めたイオン交換容量とはほぼ一致していることから、イオン交換基の変換率は100%に達していることが分かった。これらの結果は、グラフト率を制御することで、いろいろなイオン交換容量を持つイオン交換膜を作製できることを示した。

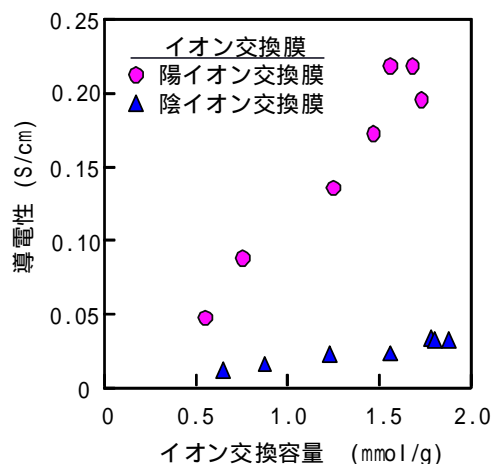


図5、導電性とイオン交換容量の関係

(4) 導電性

電気透析は、イオン交換膜と電力を利用してイオン性物質を分離する。電極透析の両極に電位差をつけることで、アニオン及びカチオンがそれぞれ陰イオン交換膜、陽イオン交換膜を選択的に透過し、正極及び負極へ移動する。その際、膜の電気導電性が十分に高い時にはイオン透過がより効率的となり、使われる電気エネルギーも小さい。従って、イオン交換膜の電気導電性は、膜内イオン輸率、イオン交換容量、含水率などに強く依存することになる。すなわち、高い電気透析効率を得るためには高いイオン導電性を持つイオン交換膜の作製が必要である。

図5は、作製したイオン交換膜の導電性とイオン交換容量の関係を示す。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の導電率は、それぞれのイオン交換容量の増加に伴って増加することが分かった。しかし、同程度のイオン交換容量で比較した場合、陽イオン交換膜の導電率は、陰イオン交換膜の導電率よりも数倍高いことが分かった。例えば、同じ1.80 mmol/gのイオン交換容量では、陽イオン交換膜の導電性が0.19 S/cmであるのに対し、陰イオン交換膜のそれは0.031 S/cmでしかなかった。これは、膜内の移動するイオン(水素イオンと水酸化物イオン)のイオンサイズ及びイオン移動度の違いが大きく依存したためと考えられる。

(5) 電気透析特性

作製した陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の性能は、電気透析セルを用いて評価した。電極室とイオン除去室に0.5 mol/L CsNO₃水溶液を循環させ、イオン除去室側の導電度を測定することでイオン除去率を計算した。その結果を図6に示す。

図6には、それぞれ異なったイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を組み合わせた時の電気透析結果を示した。横軸は透析時間で、縦軸はイオン除去率である。曲線(a)は、1.73 mmol/gのイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜と1.88 mmol/gのイオン交換容量をもつ陰イオン交換膜を用いた時の結果である。この場合、最も高い電気透析速度を示した。しかし、イオン除去率が、最大97.6%止まりであることから、溶液中のイオンが電気透析と同時にイオン拡散しているために100%に達しないと推察した。すなわち、高イオン交換容量を持つイオン交換膜は、電気透析速度が高い反面、イオンが高濃度側から低濃度側へのイオン拡散も高いという問題を抱えている。そのため、曲線(a)は溶液中のイオンの最

大除去率が100%に達することが困難であったと結論した。

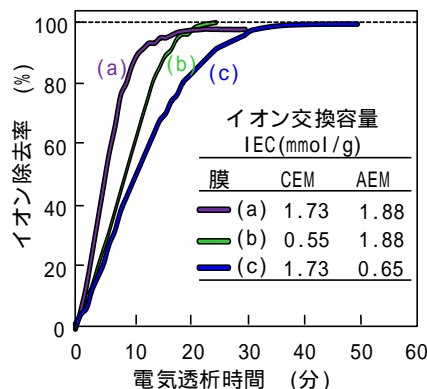


図6、異なるイオン交換容量(IEC)を持つ陽イオン交換膜(CEM)と陰イオン交換膜(AEM)からなる電気透析の透析結果

そこで、高イオン除去率を得るために、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の種々のイオン交換容量をもつ組み合わせを検討した。曲線(b)は低いイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜と高いイオン交換容量をもつ陰イオン交換膜を組み合わせた。また、曲線(c)は高いイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜と低いイオン交換容量をもつ陰イオン交換膜を組み合わせた。これらの場合には、電極透析速度は(a)の場合より遅いが、溶液中のイオンがほぼ完全に除去されることが明らかになった。

これらの結果は、溶液中のイオンを効率的に、かつ完全に除去するために、二段階の電気透析プロセスが有効であることを示唆した。すなわち、一段階目の電気透析には、いずれも高いイオン交換容量をもつイオン交換膜を用いて、二段階目の電気透析では、いずれかの膜は低いイオン交換容量をもつイオン交換膜を用い、二段階的に電気透析を行う。この電気透析プロセスにより、溶液中のイオンは、一段階目の電気透析により高速度で90%以上が除去され、次に二段階目の電気透析で残余イオンが完全に除去される。このような二段階電気透析システムは、福島原子力発電所の事故による汚染水の除染をはじめ、環境中の重金属イオンの除去・捕集、

超純水の製造などへの応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, Cation and anion exchange membranes prepared by radiation-induced graft polymerization for application in electro dialysis, *Advanced Materials Research*, 査読有、vol. 881-883, 2014, pp. 1157-1160. DOI: <http://www.scientific.net/AMR.881-883.1157>

〔学会発表〕(計7件)

陳進華、浅野雅春、前川康成、放射線グラフト重合による電気透析システム用イオン交換膜の開発、平成26年度日本化学会関東支 群馬地区地域懇談会、2014年12月12日、群馬県・桐生市。

陳進華、越川 博、長谷川 伸、浅野雅春、前川康成、2段階グラフト重合による高耐久性燃料電池膜の開発、第9回高崎量子応用研究シンポジウム、2014年10月9日、群馬県・高崎市。

陳進華、浅野 雅春、前川 康成、放射線グラフト重合による電池透析用高分子イオン交換膜の開発、第63回高分子討論会、2014年9月24日、長崎県・長崎市。

Jinhua Chen, Masaharu Asano, Yasunari Maekawa, Polymer electrolyte membranes prepared by radiation grafting method for electro dialysis systems、5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC 2014), 2014年9月8日、東京都(日本)。

陳進華、浅野雅春、前川康成、Development of ion exchange membrane by radiation for electro dialysis、平成26年原子力機構量子ビーム応用研究センター研究交流会、2014年8月20日、兵庫県・姫路市。

陳進華、浅野雅春、前川康成、放射線グラフト重合による電気透析用イオン交換膜の開発、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、滋賀県・草津市。

Jinhua Chen, Maolin Zhai, Masaru Yoshida, Masaharu Asano,

Polyetheretherketone-based ion-exchange membranes prepared by radiation techniques, The 4th Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2012年11月1日、黄山市(中国)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: Anionic polymer ion-exchange material and method for producing the same
発明者: Jinhua Chen, Yasunari Maekawa, Masaru Asano,

権利者: 独立行政法人日本原子力研究開発機構

種類: 特許

番号: Patent application number, US13/778214

出願年月日: 2013年2月27日

国内外の別: 国外(アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陳 進華 (CHEN JINHUA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究員

研究者番号: 30370430

(2) 研究分担者

浅野 雅春 (ASANO MASAHARU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究員

研究者番号: 50370341