

フッ素系アニオン交換膜の開発

秋 元 明

Development of a Perfluoro Anionic Exchange Membrane with Excellent Durability

Akira AKIMOTO

An anion exchange membrane with excellent durability has been prepared by chemical modification of perfluorinated cation exchange membrane, which involves the transformation of sulfonic or carboxylic acid group into quaternary ammonium salt group via several conventional steps. This membrane is characterized by its excellent stability towards chemical substances such as organic solvents, oxidizing agents (*e.g.*, chlorine) and acids. Thus, it remains unaffected after 1,000 h contact with saturated aqueous chlorine solution at 80 °C. The membrane also exhibits excellent mechanical strength even under dry conditions. The detailed procedure for the chemical modification as well as the characteristics of this membrane will be presented.

1. フッ素系アニオン交換膜

〔1〕はじめに

近年における膜分離技術の進歩はめざましい。膜の種類や生産量において多様化の傾向は著しい。その中でもイオン交換膜は Nafion 膜の出現にみられる様に、進歩のあとの大きい膜であろう。最近の新しい膜としてフッ素系のアニオン交換膜がある。膜分離技術における膜素材にフッ素系高分子が利用される事が多くなっているが、これはフッ素系高分子が優れた化学的・熱的安定性を有するためである。

アニオン交換膜は、これまでの炭化水素系膜でも分離性能からいえば十分なものといえるが、安定性の点で実用的には問題を残していた。Table 1 はアニオン交換膜に要求される性能をまとめたものである。現在のアニオン交換膜では使用時に制約があり、Table 1 に示す様な新しい性能を有する膜の登場が求められていた。Table 1 中の 4) はチューブ状もしくはホローファイバー状のアニオン交換膜がまだ市場にないため要求されている

Table 1 Market demand for anionic exchange membranes

1) Heat stability 60°C~90°C
2) Solvent durability
3) Chlorine-durability
4) Module

ものである。これらの要求は、世の中の流れが一層、省資源、省エネルギー、公害防止プロセスを望んでいる事とも深い関係がある。Fig. 1 は機能性高分子研究室が相中研と共同で研究開発したフッ素系アニオン交換膜の基本構造を示すものである。

〔2〕膜の合成法

一般的にいつて膜の合成は、相当するモノマーの合成からはじまり、高分子化した後製膜する方法をとる。本膜ではモノマー合成から出発せず、フッ素系のカチオン交換膜（スルホン酸型およびカルボン酸型）を出発原膜とするところが大きな特徴である。

Fig. 2 はフッ素系アニオン交換膜の合成経路を示すものである。出発原膜としてカルボン酸型膜を用いる例である。反応は第1段でアミンを用いてアミド膜に変換

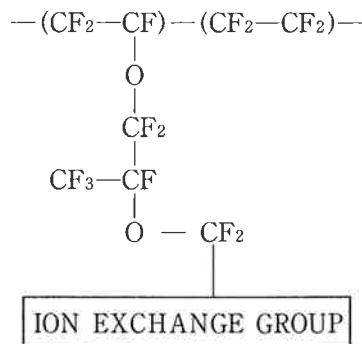


Fig. 1 Structure of perfluoro anionic exchange membrane

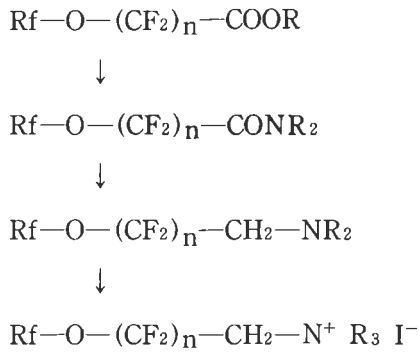


Fig. 2 Synthesis route of membrane

し、次いで還元処理した後、4級化し、アニオン交換膜とする。

〔3〕膜の特性

(1) 電気化学的特性

膜の特性は第一義的にはイオン交換容量、即ち乾燥膜単位重量当りのイオン交換容量に強く依存する。イオン交換容量は、出発原膜であるカチオン交換膜の種類と用

Table 2 Characteristics of anionic exchange membranes

Sample	Exchange*1 capacity	Ttransport number	Resistance*2
1	1.2	0.95<	3.0
2	1.1	0.95<	3.2
3	1.6	0.93<	1.8

*1 meq/g·dry resin

*2 Ω×cm² (0.5 N NaCl, 1000 Hz)

いるアミンにより決ってくる。Table 2 には一般的な電気化学特性を示している。イオン交換容量は 1.1~1.6 meq/g·dry-resin 程度の範囲にある。膜の輸率も0.95以上であって、膜抵抗は 1.8~3.2 Ω·cm² の範囲にある。これはほぼ市販のアニオン交換膜に等しい。

Table 3 にフッ素系アニオン交換膜と市販品の炭化水素系アニオン交換膜との性能比較を示した。Table 3 中、膜の欄の HC-1, HC-2 は市販品の炭化水素系サンプルを、TSK のサンプル-1, -2, -3 はフッ素系を意味する。イオン交換容量を比べると炭化水素系の方がやや高い値である。しかしながらイオン交換容量が低いにもかかわらず、6N-塩酸の電解における浴電圧がほぼ等しいという点はフッ素系アニオン交換膜の大きな特長と云ってよい。

フッ素系アニオン交換膜は比較的低いイオン交換容量のものであっても、膜抵抗値は低い値を示すが (Table

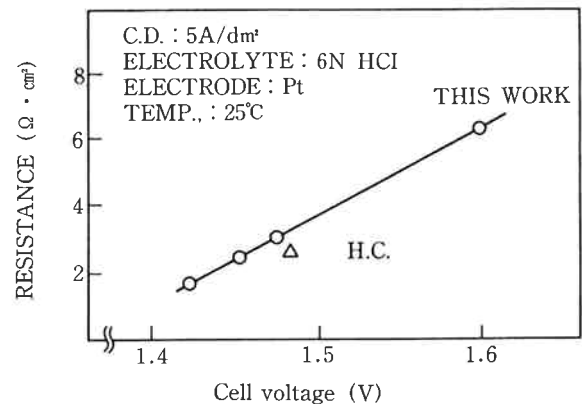


Fig. 3 Resistance vs. cell voltage

Table 3 Comparison of TSK anionic membranes with hydrocarbon membranes

Membrane	HC-1	HC-2	TSK		
			Sample 1	Sample 2	Sample 3
Resistance ¹⁾					
B. ²⁾	2.4	2.1	6.7	1.5	2.9
A. ³⁾	4.5	4.4	6.7	—	3.2
Cell voltage ⁴⁾	—	1.51	1.58	1.45	1.50
Exchange capacity ⁵⁾	1.7	1.7	0.8	1.4	1.6
Strength ⁶⁾	5	5	50	10	45
Thickness ⁷⁾	0.13	0.17	0.14	0.15	0.14

1) 0.5 N NaCl at 1000 Hz, 2) Before treatment, 3) After treatment

4) Electrolyte Pt, 6 N HCl, electron density 5 A/dm²

5) meq/g·dry resin 6) kg/cm² 7) μm

3), これらの事は膜抵抗値と浴電圧の関係にも反映される。Fig. 3 は 6N-塩酸の電解における(電流密度; 5A/dm², 電極; Pt, 25°C) 膜抵抗値と、その時の浴電圧との相関性を示すものである。フッ素系アニオン交換膜には、Fig. 3 に示すように膜抵抗値と浴電圧に直線性が成立している。Fig. 3 中、△点はフッ素系アニオン交換膜と同一の膜抵抗値を有する炭化水素系アニオン交換膜を用いた場合の浴電圧を示すものである。Fig. 3 からわかる様に同一膜抵抗値のものでは常にフッ素系アニオン交換膜を用いた場合の方が低い。これらの事はフッ素系アニオン交換膜と炭化水素系アニオン交換膜の構造上における著しい違いにより生じるものと思われる。後者が架橋構造型であるのに対し、前者は非架橋構造をしている。そのため前者はイオン交換基が流動性をもっているが、後者ではそれがかたく固定されているためこのような差が生じていると理解している。

(2) 膜の安定性

膜の性能に要求される項目で、膜の安定性・耐久性は実用上非常に重要である。従来の炭化水素系アニオン交換膜では使用できない領域が存在していたが、フッ素系

膜の登場で飛躍的に耐久性が向上した結果、使用範囲が広がった。

膜のハロゲンに対する安定性を検討した。処理条件は、各種アニオン交換膜を飽和塩素水に浸漬し、60°C にて25日間保持し、その時の抵抗の変化を測定する方法をとった。Table 3 に明らかなように、フッ素系アニオン交換膜はハロゲンに対して極めてタフであり、膜の表面にも何の変化も生じていない。これに対して炭化水素系のもはこの条件下では浸漬後しばらくすると表面に色の変化が起りはじめる。処理前後の抵抗の変化は著しく大きい。

Fig. 4 はハロゲン(塩素)雰囲気下における耐久性(耐酸化性)をテストした経時変化である。飽和塩素水、60°C でのテストにおいて、テスト前後の膜抵抗値の変化は Sample 1 膜で全くなく、かつ Sample 2 膜でわずかに上昇する程度である。一方炭化水素系では浸漬直後から抵抗値がどんどん上り、2ヶ月以内の時間で膜は破壊してしまう。フッ素系アニオン交換膜のハロゲンに対する耐性に加えて、その他の各種の酸に対して(塩酸・硝酸・硫酸・フッ酸・クロム酸など)比較的高温で耐久性がある。

従来炭化水素系のアニオン交換膜では使用温度の限界が 50~60°C 位であるが、フッ素系では沸とう水でも使用が可能になった。Fig. 5 はその結果を示すもので、Sample 3 膜は沸とう水で浸漬処理をしても膜抵抗値は一定で、2ヶ月経過しても安定である。フッ素系アニオン交換膜は空気中にてドライな状態で保管しておいても再使用が可能である。

Fig. 6 は Sample 3 膜を EDA/EDA 塩酸塩に 60°C にて浸漬した耐久性テストの結果を示すものである。炭

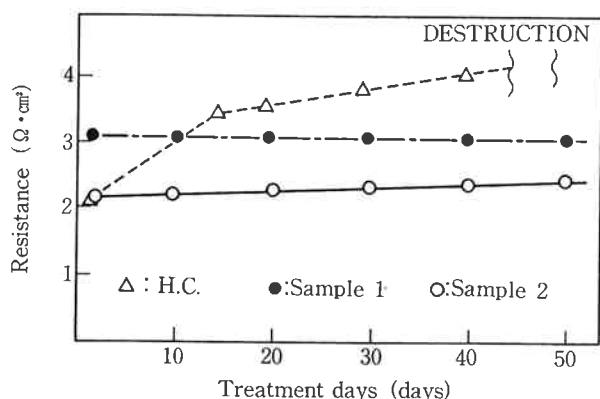


Fig. 4 Durability on Cl₂

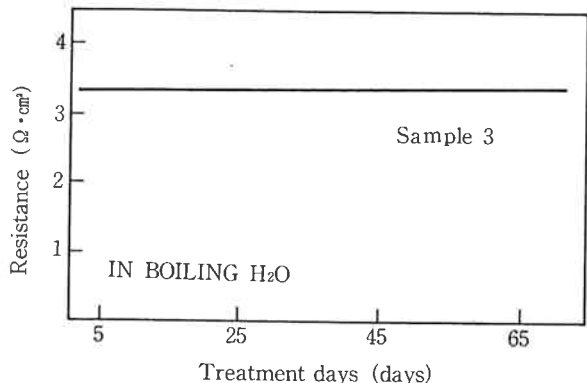


Fig. 5 Durability on heat

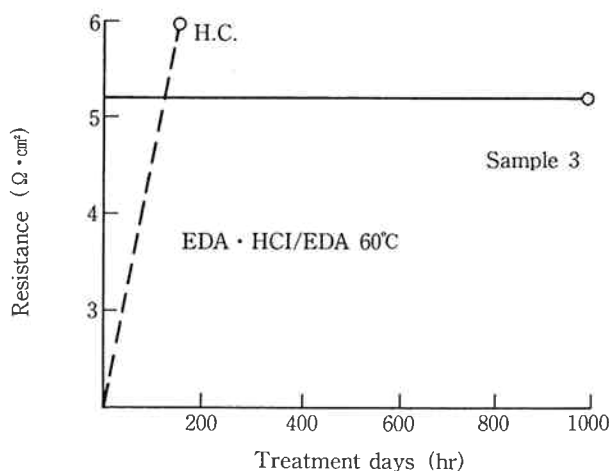


Fig. 6 Durability on EDA·HCl/EDA

化水素系膜では浸漬と同時に膜の変色・劣化がおこるのに対し、Sample 3 膜は全く安定で長期テストにも無変化である。EDA に関連し、アルカリにも耐性のある膜を検討している。

(3) 機械的特性

工業膜の大きなものは数 m^2 にも及ぶものがあり、数 m^2 の場合では電解槽への装置時や、電解時には膜の強度および寸法安定性が問題となってくる。フッ素系アニオン交換膜の場合も、膜の信頼性を高めるために、補強材を入れているが、フッ素系の膜は元来補強材がなくともかなり強度があり ($\sim 10 \text{ kg/cm}^2$)、補強材入りのもは $40\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ にもなる。膜厚も通常の膜とほとんど同一である。

〔4〕 応用開発

フッ素系アニオン交換膜は各種のすぐれた性能と耐久性を有する膜であるが、このような膜の特性をフルに活用することで広い展開が期待される。膜の形態は基本的には平膜であるが、中空糸状膜、及び袋状膜も可能である。アニオン交換膜は基本として5つのグレードがあり、耐ハロゲン性、耐酸性、耐熱性、耐溶媒性、耐アルカリ

性にわかれている。いずれも補強材のあるものもないものがある。

本膜は現在開発中のものであり、2～3の実用的な用途を獲得している。いずれも本膜の耐久性を利用した用途である。Table 4 に各種の用途をまとめた。いずれも公害防止、省エネルギーになるプロセスを中心とするものが多い。

Table 4 Provable applications

1) separator for fuel cell
2) diaphragm for electro dialysis
—re-use of salts
diffusion dialysis—reuse of acids
organic (or inorganic) electrolysis
—halogenation
3) module for dialysis using
tubular type
4) concentration of sea-water at high temperature
5) sterilization with electro dialysis method
6) for analysis