

整理番号	2023-J-073	報告者氏名	高野 敦志
------	------------	-------	-------

研究課題名：

ナノスケールで正負両イオンの独立貫通チャンネルを規則配列させたイオン交換ドメインを持つ電解質促進輸送膜の設計と調製

<代表研究者> 機関名：名古屋大学 未来社会創造機構
職名：特任教授 氏名： 高野 敦志

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、中性領域で分け隔てられた陽イオン交換領域と陰イオン交換領域をそれぞれ独立貫通ドメインとして持つイオン交換膜である「モザイク荷電膜」の調製に挑戦した。そのため共連続構造を自己組織化により形成することのできる3成分トリブロック共重合体を精密分子設計し、目的試料の調製を試みた。

試料の合成には精密重合の一つであるリビングアニオン重合法を用い、ジメチルアミノメチルスチレン (A)、スチレン (S)、ビニルホスホン酸ジエチル (Po) からなる ASPo トリブロック共重合体を厳密に分子構造制御して重合を行った。その際、これまでに ABC トリブロック共重合体系で得られている組成とマイクロ相分離構造の関係に関する知見を利用して、3成分の組成比を A:S:Po=0.23:0.54:0.23 として共連続マイクロ相分離構造の形成を目指した。また、ドメイン間隔を 5~10nm 程度にするためにトリブロック共重合体の総分子量を約 14 万程度になるように合成を行った。得られた試料の SEC、ならびに SEC-MALS による分子量、分子量分布測定の結果、 $M_w=13k$ 、 $M_w/M_n=1.20$ のおよそ設計通りの分子量を有し、かつ比較的狭い分子量分布を有するトリブロック共重合体試料の合成が確認された。

この試料を3成分の共通良溶媒であるテトラヒドロフランの溶液として溶媒揮散法 (キャスト法) により成膜し、そのマイクロ相分離構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) により調べた。まず、試料膜の無染色観察により Pe ドメインが共連続ドメインを形成していることが確認された。また、試料膜のヨウ化メチル染色により、A ドメインも同じく共連続ドメインを形成していることが確認された。その結果、陽イオン交換領域と陰イオン交換領域へ変換される A、および Po ブロックはいずれも目的とする共連続構造 (独立貫通ドメイン構造) を形成していることが確認された。

このブロック共重合体の電気化学的荷電構造の評価を行うために、まずキャスト膜に (1) ヨウ化メチルを用いた A ドメインの4級化反応を行い、このドメインを陰イオン交換ドメインへ変換した。また、別のキャスト膜を (2) 強酸との反応により、エステル加水分解を行い、Po ドメインをポリビニルホスホン酸ジエチルからポリビニルホスホン酸 (陽イオン交換ドメイン) へ変換した膜も調製した。これら2枚の化学処理膜の膜抵抗、ならびに膜電位をそれぞれ膜抵抗測定セル、および膜電位測定セルにより評価した。その結果、(1) の陰イオン交換ドメイン変換膜では市販試料膜と比べて膜抵抗、および膜電位はほぼ同等の性能を示すことが確認された。一方、(2) の陽イオン交換ドメイン変換膜では、膜抵抗は市販試料膜と比べてやや高いものの、膜電位はほぼ同等の性能を示すことが確認された。さらに、現在、別のキャスト膜に対して (1)、(2) の二重の化学処理を施した試料膜、すなわちモザイク荷電膜を調製し、その圧透析測定を開始し、電解質促進輸送膜としての性能を調査しているところである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭：

- (1) ブロック共重合体の共連続マイクロ相分離構造制御とその分離膜応用 北原綾音、樋口公孝、鈴木次郎、○高野敦志、高分子討論会（新潟、9/27/2024）
- (2) ABC トリブロック共重合体を利用したマイクロ相分離構造の精密制御とモザイク荷電膜の分子設計 ○高野敦志、上條小夏、伊藤正浩、井田彪吾、西畑佳晃、関根洋平、高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会合同討論会（京都、12/23/2024）

<研究の目的、経過、結果、考察>

中性領域で分け隔てられた正荷電 (P) 領域と負荷電 (N) 領域がそれぞれ膜を貫通した独立チャンネル構造を持ち、規則配列しているイオン交換膜は「モザイク荷電膜」と呼ばれ、その構造を反映した特異な分離特性を有する。図1に示すようにこのモザイク荷電膜の両側に電解質 (塩) 溶液を配置し、圧力 (あるいは濃度差) を加えると電解質は高圧側→低圧側 (高濃度側→低濃度側) へ移動する。その際、P、N 領域内の陽イオンと陰イオンの同方向への移動に伴って発生する電位により図2に示す「循環電流」を生じ、その結果として電解質の移動が飛躍的に増大する。また、モザイク荷電膜の両側に塩濃度差が存在する場合、通常、水は浸透圧差によって低濃度側→高濃度側へ移動するはずであるが、モザイク荷電膜においては上述の循環電流効果によって、水和水を伴った両イオンの移動が、浸透圧による水の移動に勝り、高濃度側→低濃度側へ水が逆に移動する「負の浸透圧現象」を生じ、圧倒的な脱塩能力を発揮することが、理論、そしてモデル実験により証明されている。この電気化学的な効果により、モザイク荷電膜は、(1) 圧透析による電解質溶液からの非常に高効率な脱塩のみならず、(2) 分離時の pH 制御などにより異価数イオン間の選択分離や、さらに (3) 電解質と非電解質の混合系から電解質のみの選択分離も可能である。このように多次元分離機構 (物質の大きさ、電荷、親和性など) を兼ね備えており、高度な分離ポテンシャルを持っている。以上のような高効率 (省エネルギー) かつ、高選択性の電解質分離膜を 3 成分ブロック共重合体を利用して自己組織的に形成させ、その機能性材料としての実用化を目指した。

試料の合成には精密重合の一つであるリビングアニオン重合法を用い、図3のようなジメチルアミノメチルスチレン (A)、スチレン (S)、ビニルホスホン酸ジエチル (Pe) からなる ASPo トリブロック共重合体を厳密に分子構造制御して重合を行った。その際、これまでに ABC トリブロック共重合体系で得られている組成とマイクロ相分離構造の関係に関する知見を利用して、3成分の組成比を A : S : Po = 0.23 : 0.54 : 0.23 として共連続マイクロ相分離構造の形成を目指した。また、ドメイン周期を 5~10nm 程度にするために、トリブロック共重合体の総分子量を約 14 万程度になるように合成を行った。得られた試料の SEC、ならびに SEC-MALS による分子量、分子量分布測定の結果、 $M_w = 13k$ 、 $M_w/M_n = 1.20$ のおよそ設計通りの分子量を有し、かつ比較的狭い分子量分布を有する試料の合成が確認された。

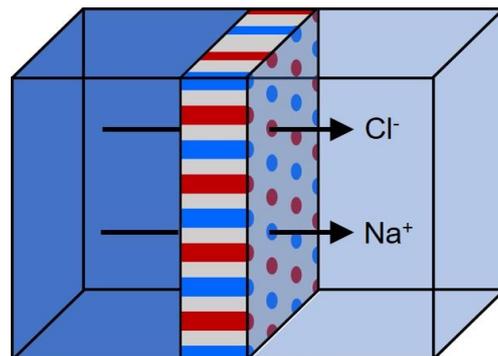


図1 モザイク荷電膜の模式図

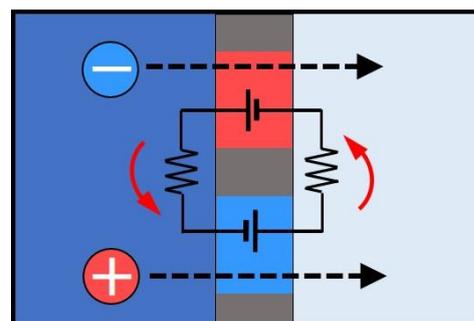


図2 モザイク荷電膜内で起こる循環電流効果

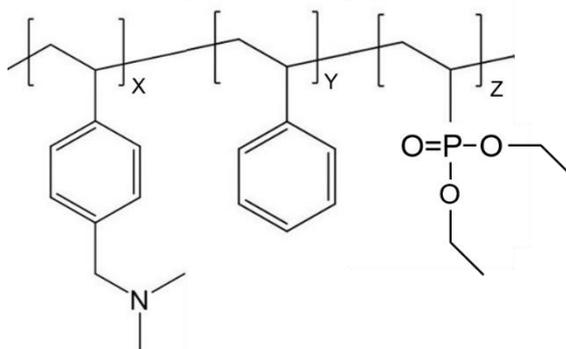


図3 ASPo トリブロック共重合体の分子構造式

この試料を3成分の共通良溶媒であるテトラヒドロフランの溶液として溶媒揮散法（キャスト法）により成膜し、そのマイクロ相分離構造を透過型電子顕微鏡（TEM）により調べた。まず、図4aに示すように試料膜の無染色観察によりPeドメインが共連続ドメインを形成していることが確認された。また、図4bに示すように試料膜のヨウ化メチル染色により、Aドメインも同じく共連続ドメインを形成していることが確認された。

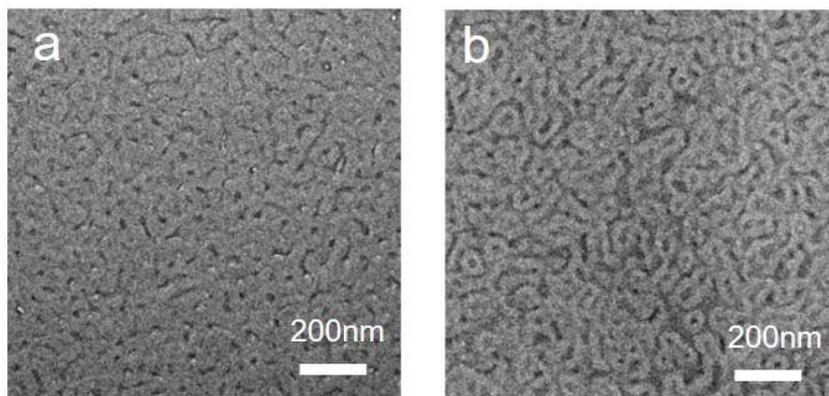


図4 ASPo トリブロック共重合体のTEM像；(a) 無染色、(b) ヨウ化メチル染色

さらに、前述のTEM像における同一観察位置をEDSにより、P（リン原子）が存在する領域、ならびに、ヨウ化メチル染色によるI（ヨウ素原子）が存在する領域の元素マッピングを行った像を図5a、ならびに図5bに示す。いずれも高い規則性はみられないが、共連続ドメイン構造を形成していることが確認された。また、図5cにこれらの重ね合わせ画像を示す。PならびにIが存在するネットワークドメイン（すなわち、Po、およびAドメイン）は互いに重なりあわず、それぞれつながった共連続構造（独立貫通ドメイン構造）を形成していることが確認された。

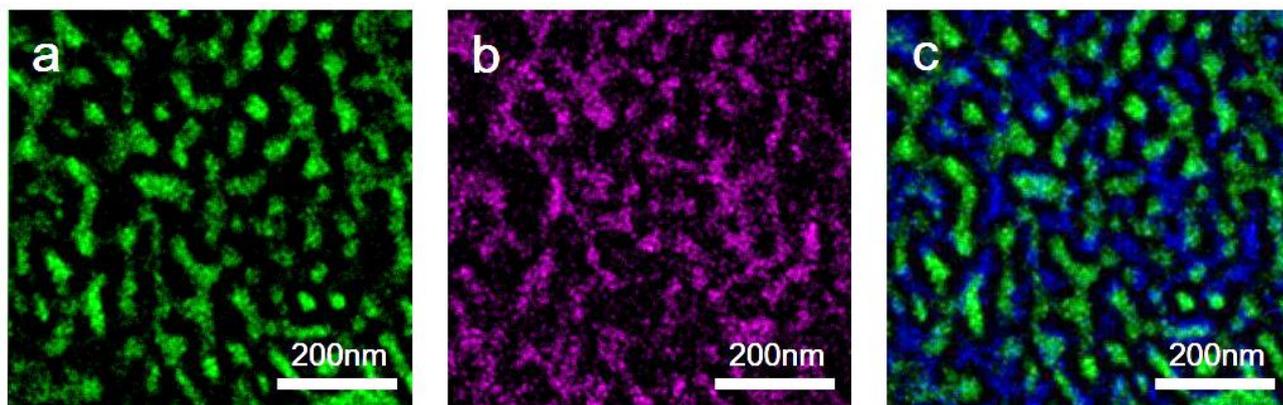


図5 ASPo トリブロック共重合体TEM像のEDSマッピング像；(a) P、(b) I、(c) PおよびI

上述の通り、得られたトリブロック共重合体は目的とする共連続構造を形成していることが確認されたので、この試料膜を化学処理して図6に示すような陽イオン交換（P）領域と陰イオン交換（N）領域を有するトリブロック共重合体への変換反応を行った。まず、このブロック共重合体の電気化学的荷電構造の評価を行うために、直径約5cm、膜厚約0.2mmのキャスト試料膜を調製した。そのキャスト膜に対して、まず（1）ヨウ化メチルによるAドメインの4級化反応を行い、このドメインを陰イオン交換ドメインへ変換した。また、別のキャスト膜を（2）濃塩酸で85℃、2日間処理することにより、エステル加水分解を行い、

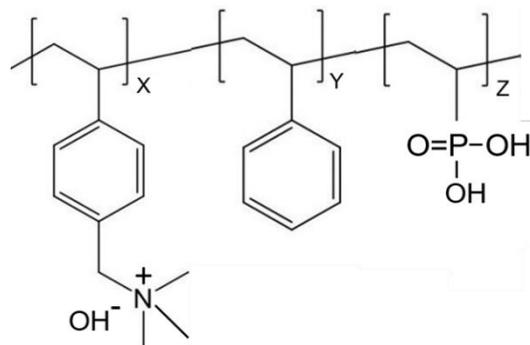


図6 ASPo トリブロック共重合体の化学処理後の3成分ブロック共重合体の分子構造

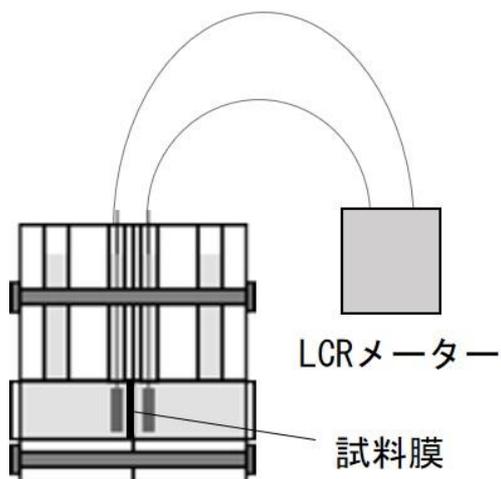


図7 膜抵抗測定装置

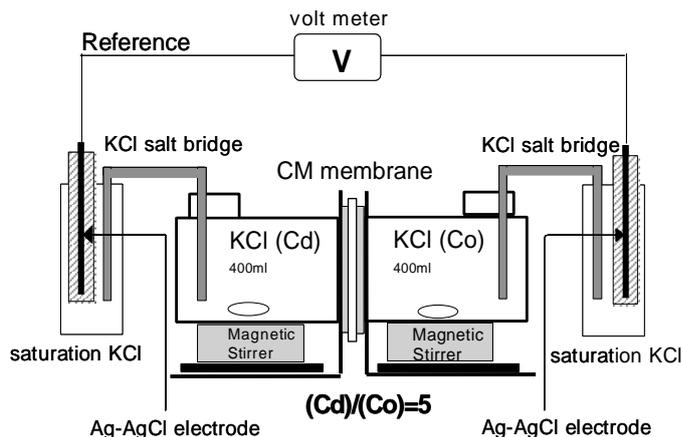


図8 膜電位測定装置

Po ドメインをポリビニルホスホン酸ジエチルからポリビニルホスホン酸（陽イオン交換ドメイン）へ変換した膜も調製した。これら2枚の化学処理膜の膜抵抗、ならびに膜電位を図7に示す膜抵抗測定セル、および図8に示す膜電位測定セルによりそれぞれ測定した。その結果、(1)の陰イオン交換ドメイン変換膜では市販試料膜と比べて膜抵抗、および膜電位はほぼ同等の性能を示すことが確認された。一方、(2)の陽イオン交換ドメイン変換膜では、膜抵抗は市販試料膜と比べてかなり高いものの、膜電位はほぼ同等の性能を示すことが確認された。すなわち、いずれの試料膜とも正（4級アミノ基）、および負（ホスホン酸基）の固定荷電基が確実に導入されていることが確認された。

現在、直径8cmの試料膜に対して(1)、(2)の化学処理を施した、図9に示すような試料膜（図ではその半分の試料膜を示す）、すなわちモザイク荷電膜を調製した。既にこの膜に対して、図10の圧透析装置を用いて加圧条件を印加し、膜の材料強度として十分な膜強度を有することは確認済みである。今後、NaCl水溶液を試料溶液として用い、圧透析実験を行い、電解質流束を測定し、モザイク荷電膜としての性能（負の浸透圧現象を生じるとともに、高い脱塩能力を発揮するか）について検討を進めていく予定である。

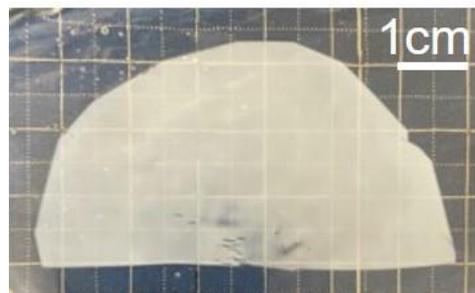


図9 化学処理後の3成分ブロック共重合体の実際の試料膜

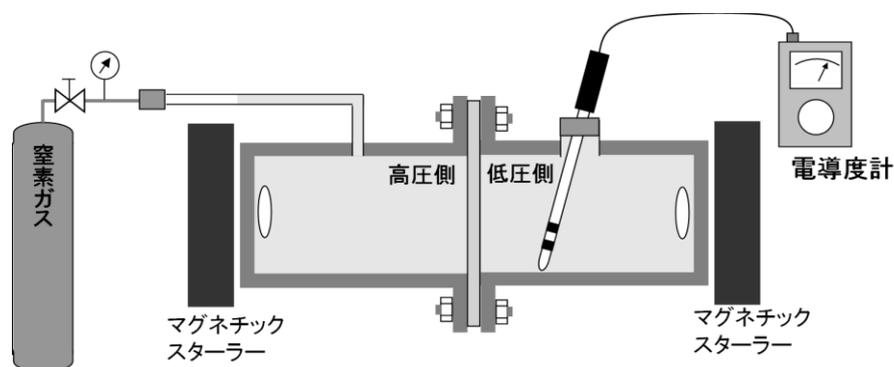


図10 脱塩性能を評価するための圧透析システムの模式図