アルミナ膜のゼータ電位

清水 康利・横沢 清志・松下幸之助・三浦 勲・

矢沢 哲夫*・柳沢日出男*・江口 清久*

(東陶機器 (株) 研究所, 802 北九州市小倉北区中島 2-1-1)

(* 大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31)

Zeta Potential of Alumina Membrane

Yasutoshi SHIMIZU, Kiyoshi YOKOSAWA, Kohnosuke MATSUSHITA, Isao MIURA,

Tetsuo YAZAWA*, Hideo YANAGISAWA* and Kiyohisa EGUCHI*

(Research & Development Div., TOTO Ltd., 2-1-1, Nakajima, Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi 802)

(* Government Industrial Research Institute, Osaka, 8-31, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

Since, the zeta potential of membranes affect the filtration characteristics of the solid-liquid separation process for membrane bioreactors, the variability of zeta potential with operating conditions was investigated for alumina membranes, used for membrane bioreactor system. The surface hydroxyl group density of alumina membranes was also investigated. The distilled water immersion test revealed that the isoelectric point of the membrane shifts from 5.5, initial value, to 6.0 in distilled water at 37°C after 1000h, and also, to 6.5 after distilled water reflux for 100h. The measurement of surface hydroxyl group density showed that refluxing for 100h is equivalent to immersion in water at 37°C for several years. This suggests that the variability in zeta potential under normal membrane operating conditions, for 2-3 years, is negligible. It is also apparent that the variability in pore size distribution has negligible effects.

[Received July 28, 1988 ; Accepted December 15, 1988]

Key-words : Zeta potential, Membrane, Alumina, Surface hydroxyl group

1. 緒 言

近年、メンブレンバイオリアクターの研究開発が活発に行われている。特に、同システムの膜分離部へのセラミック膜の応用は、膜素材の耐環境性、機械的強度等の特徴によりシステムの長寿命化が期待される。あるいは、膜の洗浄に逆洗等の物理的洗浄法が適応可能、と言った点で注目されている。このセラミック膜の透過特性及び洗浄性には膜表面の物理化学的特性、特にゼータ電位が影響することが知られている^{1),2)}。

ところで、セラミック膜素材として一般的なアルミナはその表面に水和による水酸基を有し、そのゼータ電位は表面の水酸基等よりなる官能基に支配される。また、工業用材料としてのアルミナのゼータ電位の報告値は、試料により大きく異なり、その等電位点は5~9の範囲にわたる^{3)~5)}。更に、アルミナを水中に長時間浸漬すると等電位点が塩基側にシフトすることが知られている^{4),5)}。

そこで、アルミナ膜の透過運転に伴うゼータ電位の変化を予測するため、アルミナ膜を純水中に浸漬し、また加速試験として純水還流してゼータ電位等を測定した。

2. 実 験

2.1 アルミナ膜

アルミナ膜は、細孔径 D_p 0.5 μm の管状均質膜を用いた。物性を表1に示す。アルミナ膜は分析のため100メッシュ通過に粉碎した後、実験に供した。本研究ではすべて粉体を用いて実験した。以下、アルミナ膜の粉碎粉体を単にアルミナ膜と記す。

2.2 ゼータ電位測定

アルミナ膜を用いて pH 3 から 11 の領域で電気泳動法にてゼータ電位を測定した。泳動液の pH 調整は HCl 及び NaOH にて行い、支持電解質として 1 mol/m³ の NaCl を添加した。

2.3 耐水安定性検討

アルミナ膜をメンブレンバイオリアクターでの長期使用を想定して、37°C 純水中に浸漬、あるいはその加速

Table 1. Characteristics of tubular alumina membrane.

Composition	: >99.9% α -Al ₂ O ₃
Pore size*)	[μm]: 0.5
Porosity	[%]: 40
BET surface area[m ² /g]	: 1.2
Dimension	mm: OD 10 X ID 8 X L 200

*)Measured by Hg intrusion method

Table 2. The Hammet indicators used for amine titration of alumina surface.

Indicators	pKa	Color change	
		Base	Acid
Neutral red	6.8	Yellow	Red
p-Ethoxychrysoidin	5.0	Yellow	Red
Phenylazonaphthylamine	4.0	Yellow	Red
p-Dimethylaminoazobenzene	3.3	Yellow	Red
2-Amino-5-azotoluene	2.0	Yellow	Red
Crystal violet	0.8	Blue	Yellow

試験として純水還流を行い、表面水酸基量、酸性度、及びゼータ電位の変化を調べた。アルミナ膜 10 g を 100 ml の 37°C 純水に 20~1000 h の範囲で浸漬、あるいは 5~100 h の範囲で純水還流し、その表面物性を測定した。

併せて、純水浸漬、純水還流に伴う細孔構造の変化の有無を調べるため水銀圧入法にて細孔径分布を測定した。

2.4 表面水酸基密度測定

アルミナ表面水酸基は(1)式に示すごとくシランカップリング剤と反応することが知られている。そこで、アルミナをトリメチルクロロシラン（以下 TMS と略記する）処理してその導入量を元素分析にて測定し、表面水酸基密度を決定した。シランカップリング処理の詳細は前報⁶⁾に記した。膜の表面積は N₂ 吸着で求めた。

シランカップリング剤との反応から表面水酸基密度を定量する場合、反応試薬の立体障害のため未反応で残存する水酸基量は TMS を用いた場合が最小であるとされている⁷⁾。

2.5 表面酸性度測定

液相反応で使用する固体触媒の酸性度を測定する場合に用いられるアミン滴定法^{8),9)}により、アルミナ表面の酸性度を測定した。アルミナ膜 1 g を、モレキュラーシーブ 3 A で脱水したベンゼンに分散させ、表 2 に示すハメット指示薬を加えた。アルミナ表面に吸着した指示薬が酸性色を示した試料は、1 mol/m³ の *n*-ブチルアミンベンゼン溶液で指示薬の色が塩基性色を示すまで滴定した。あらかじめ *n*-ブチルアミンベンゼン溶液添加に伴う指示薬の呈色変化を調べたところ、添加後室温 2 日でその反応が完了することが分かったので、滴定時の呈色変化の確認は、液を滴下の後 3 日目に行った。

3. 結果と考察

3.1 アルミナ膜のゼータ電位

Fig. 1. Zeta potential of alumina membranes before and after reflux with water.

—○—: Base, ---△---: Reflux for 10h, —◇—: Reflux for 20h, —□—: Reflux for 100h

アルミナのゼータ電位は、その表面水酸基の水中での解離により決定し、解離状態は、液中の電荷決定イオンの濃度である pH に依存する⁴⁾。

アルミナ膜のゼータ電位の pH 依存を図 1 に示す。メンブレンバイオリアクターでの膜の使用を想定すると、中性の pH 領域の水溶液中で膜が用いられるものと考えられる。その場合、供試膜の等電位点は 5.5 であるため、膜は液中で負の電荷を示す。膜への供給液中の被汚過物である菌体は一般に負の電荷を有するため、膜と菌体間には各々の電荷による静電反発力が働き、膜への菌体の吸着が阻止され、高い洗浄回復性等が期待される^{1),2)}。

しかし、アルミナを長期間水中浸漬すると等電位点は塩基側にシフトするとされている^{4),5)}。したがって、液中での膜電荷は、負から正方向に変化するものと推察される。

膜が正電荷となると、膜-菌体間に静電的吸引力が生じ、そのため膜の汚損が進行して汚過特性は低下する。

膜の長期使用に伴う汚過特性の安定性を把握するには、水中での膜のゼータ電位の経時変化の程度を明らかにする必要がある。

3.2 水中浸漬に伴う等電位点のシフト

37°C の純水の中にアルミナ膜を浸漬し、ゼータ電位の変化を調べた。浸漬時間につれて膜の等電位点は塩基側にシフトするものの、浸漬 1000 時間目で 6.0 と、浸漬前の 5.5 からの変化はわずかで、中性水溶液中での電荷の逆転は認められなかった。そこで、加速試験として、純水還流して等電位点の変化を調べた。等電位点は還流時間とともに変化し、還流 100 時間で 6.5 の値を示した。還流後の膜のゼータ電位の pH 依存を図 1 に示す。

3.3 表面水酸基密度定量

純水還流試験の加速試験としての効果を推定するた

Fig. 2. The change in surface hydroxyl group concentration measured by TMS density after immersion in distilled water at 37°C.

Fig. 3. The change in surface hydroxyl group concentration measured by TMS density after reflux in distilled water.

め、アルミナ膜の等電位点のシフトと、水中浸漬、純水還流に伴う表面水酸基密度の変化との関係を調べた。

純水中浸漬、純水還流した各試料について TMS 法による表面水酸基密度の測定を行った。TMS と反応する表面水酸基量は浸漬時間、還流時間に相関を示して減少することが分かった。図 2, 3 に示す。

アルミナは水中浸漬に伴い脱水状態の表面が水和し、等電位点が塩基側にシフトするとされている。これは、上記の実験結果と一致しない。

γ -アルミナは、加熱脱水に伴い表面水酸基とともに、配位不飽和な Al イオンであるルイス酸点が生じるとされている¹⁰⁾。また、酸化物表面の水酸基の酸性度は隣接の原子により変化し、隣に電子吸引基が存在するとその酸性度は向上する¹¹⁾。乾燥状態で保存されているアルミナ膜表面には水酸基等が不規則に分布しているとすれば、その水酸基の酸性度は均一でない可能性がある。

そこで、TMS 法で定量できる水酸基とその酸性度と

Fig. 4. Acid strength distribution on the alumina membrane measured by amine titration method.

○: Alumina membrane,
△: Alumina membrane treated with TMS,
◇: Alumina membrane refluxed for 100h

の関係を調べた。はじめに、アミン滴定法でアルミナ表面の酸強度分布を調べ、次に、TMS で処理したアルミナ膜について TMS と未反応の酸点を同様の手法で測定した。結果を併せて図 4 に示す。アミン滴定法では、ブレンステッド酸性水酸基だけでなく、ルイス酸点もその区別なく測定される。

アルミナ膜表面の酸点は pKa 4~5 の官能基を中心に、pKa 2~4 の強酸性官能基と、pKa 5 以上の弱酸性の官能基よりなることが分かった。TMS では、これらの官能基のうち、pKa 2~5 の酸点が反応に関与するものと推察された。

ところで、ハメット試薬を用いたアミン滴定法で定量される表面酸点の量は pKa 6.8 以下の酸点の積算量が $1.1/\text{nm}^2$ であった。一方、TMS 反応水酸基量は $2.6 \text{ OH}/\text{nm}^2$ と、TMS 反応水酸基量がアミン滴定法によるアルミナ表面酸点の定量値を超える値を示した。図 4 に示すごとく、TMS 処理後のアルミナ表面にアミン滴定法で定量可能な酸点が残存していることを考慮すると、両測定法の定量値の大小に矛盾が生じる。これは、ハメット試薬 1 分子当たりのアルミナ表面の被覆面積が TMS と比べて大きいため、アミン滴定法で表面酸点を測定する場合、試薬の立体障害により、定量されない酸点の量が TMS 法より多くなるためであると推察される。本考察は、シリカ表面水酸基と反応するシランカップリング試薬の量が試薬の分子量の増大とともに低下することから⁷⁾、妥当であるものと推察される。

アルミナ表面には、TMS で定量可能な水酸基とは別に酸性度の弱い官能基が存在することが分かった。これは、純水還流したアルミナ膜のアミン滴定法による測定で、還流により pKa 5 以上の酸点が増大することから水酸基よりなると推察された (図 4)。

Fig. 5. The relationship between surface hydroxyl group concentration as a function of TMS density and the isoelectric point of alumina membrane after immersion or reflux in distilled water.

○: Immersion for 0-1000h, ●: Reflux for 5-100h

以上の結果から、アルミナ表面には TMS と反応する水酸基と TMS と反応しない弱酸性の水酸基が存在し、水中浸漬により弱酸性水酸基は増大するものの、TMS と反応する水酸基量は減少することが分かった。

また、純水浸漬、純水還流後のアルミナ膜の TMS 反応水酸基密度と等電位点との関係を図 5 に示す。TMS 反応水酸基密度は、等電位点と相関を示すことが分かった。更に、図 3 に示す TMS 反応水酸基密度の純水浸漬に伴う変化量から推定した純水還流 100 時間試験は、37°C 純水中数年に相当することが分かった。したがって、アルミナ膜を 37°C 純水に数年浸漬しても、膜の等電位点は pH 7 以上へは変化しないものと推定された。

純水還流に伴う膜の細孔径分布の変化に関しても水銀圧入法による測定で有意差はみだせなかった。

酸性度の異なる水酸基の存在とゼータ電位との係わり、また、その水和による変化については、今後の詳細なる検討を要する。

4. 結 論

アルミナのゼータ電位は製造履歴、特に熱履歴の影響を大きく受けることが知られているが、アルミナ膜は、一般的な使用環境である中性水溶液中で負のゼータ電位を示すことが分かった。ゼータ電位は膜の使用に伴い正方向に変化するものの、その経時変化は十分に小さく、通常の使用期間 2~3 年ではその変化は無視でき、細孔形状の変化もまた無視できるものと推定された。

また、アルミナ膜表面の水酸基には、TMS と反応する酸性を示す水酸基と、TMS と反応しない弱酸性水酸基が存在し、膜の純水浸漬で弱酸性水酸基量は増大するものの、TMS と反応する水酸基量は減少することが分かった。

文 献

- 1) 清水康利, 矢沢哲夫, 柳沢日出男, 江口清久, 窯協, 95, 1169-74 (1987).
- 2) Y. Shimizu, M. Rokudai, S. Tohya, E. Kayawake, T. Yazawa, H. Tanaka and K. Eguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, to be submitted.
- 3) 足立吟也, 柴山恭一, 南 努編, “先端材料の新技術”, 化学同人 (1987) p. 35.
- 4) M. Robinson, J. A. Pask and D. W. Fuerstenau, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 516-20 (1964).
- 5) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 177-98 (1965).
- 6) 清水康利, 矢沢哲夫, 柳沢日出男, 江口清久, 窯協, 95, 1067-72 (1987).
- 7) 大澤一爽, 田中善喜編, “巨大粒子のゲルパーミエーションクロマトグラフィ”, 喜多見書房 (1980) p. 85.
- 8) O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 59, 827-31 (1955).
- 9) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, 61, 970-73 (1957).
- 10) 清山哲郎, “金属酸化物とその触媒作用”, 講談社 (1985) p. 106.
- 11) I. D. Chapman and M. L. Hair, *J. Catalysis*, 2, 145 (1963).