

8

助成番号 0008

イオン交換膜における一価イオン選択性に関する基礎的研究

助成研究者：佐藤 満 (東京工業大学大学院理工学研究科)
 共同研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学大学院理工学研究科)
 仲西 正 (お茶の水女子大学 生活科学部)
 浜田 州博 (信州大学 繊維学部)
 小見山 二郎 (実践女子大学 生活科学部)

高分子電解質膜における一価イオン選択性は、ポリマー荷電基と対イオンの水和(溶媒和)を介した相互作用の特異性により決定される。我々はこれまでに、種々の高分子電解質の溶液及びゲル系での対イオン結合を、水/有機溶媒混合系で調べ、対イオン種及び溶媒種特異的結合挙動を見出した。これらの挙動には、溶媒の誘電率やドナー・アクセプター相互作用が重要な役割を果たすと考えられる。本研究では、ポリアリルアミン(PA1Am)ゲルを用い、種々の対イオン系について水/有機溶媒混合系での膨潤挙動を調べることにより、アニオン選択的結合について知見を得ることを目的とする。

PA1Amの水溶液へ γ -線を照射することにより、ロッド状ゲルを調製した。その直径変化を水と有機溶媒(メタノール, エタノール, 2-プロパノール, tBuOH, DMSO, アセトン, THF, ジオキサン)混合溶媒系で調べた。対イオンとしては Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- を用いた。

完全荷電状態が保証されているHCl及び HNO_3 添加系について、その溶媒種依存性を調べたところ、前者においてはアセトンで最も早く脱膨潤するのに対し、後者ではメタノールにおいてであった。この違いは、 Cl^- は溶媒とのドナー・アクセプター相互作用が強いため、アクセプター数(AN)の小さなアセトンが Cl^- に対して貧溶媒として作用するためと考えられる。これに対して NO_3^- は溶媒との相互作用は種類によらず比較的弱いため、ポリマーへ近づきやすいメタノールで最も早く脱膨潤(対イオン結合)したものと解釈される。

以上、本研究を通じて、高分子電解質の対イオン結合に対する有機溶媒の効果を明らかにすることができた。例えば、 Cl^- と Br^- の選択性を向上させるためには、前者がより有機溶媒との相互作用が強いことを利用し、アセトンやTHFなどのANの小さな溶媒添加系で透過を行うことにより Cl^- についてより高い対イオン結合度が期待できる。この結果逆に透過性が低下する場合は、MeOHなどのANの大きな溶媒を使用し、 Br^- でより対イオン結合度を高めることもできよう。一方、 Na^+ と K^+ の選択性については、アルカリ金属カチオンの場合、有機溶媒との相互作用に大差はないので、従来通り、カルボキシル基またはスルホン酸基との親和性の差を利用するのがよい。また、膜基質中に、ANの高いまたは低い官能基を導入することにより同様の効果が期待できる。このような膜の分子設計の効果を、今後検討していく必要がある。

助成番号 0008

イオン交換膜における一価イオン選択性に関する基礎的研究

助成研究者：佐藤 満 (東京工業大学大学院理工学研究科)

共同研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学大学院理工学研究科)

仲西 正 (お茶の水女子大学 生活科学部)

浜田 州博 (信州大学 繊維学部)

小見山 二郎 (実践女子大学 生活科学部)

1. 研究目的

カチオン交換膜におけるナトリウムイオンとカリウムイオンの分離、アニオン交換膜におけるクロライドイオンとブロマイドイオンの分離は、イオン交換膜における一価イオン選択性の問題として物理化学的な観点から興味を持たれるだけではなく、工業的にも塩の製造工程においてより純度の高い塩化ナトリウムを得る上で非常に重要である。

このために従来からイオン交換膜を試行錯誤的に改変することによりナトリウムイオンの選択性に優れたカチオン交換膜やクロライドイオンの選択性に優れたアニオン交換膜を得る試みがなされて来た。しかしながら現在のところ満足のいく結果が得られているとはいえない。そこで我々は基礎的観点に立ち返りこの問題を取り扱うことにした。

我々は従来より高分子電解質におけるイオン種特異的対イオン結合の問題を研究してきた。これらの結果によると、水系ではその強い水和のためイオン選択性は現れにくい、アルコールなどの有機溶媒混合系においては、より顕著なイオン種特異的対イオン結合現象が生じる。例えば、側鎖にカルボキシル基を有する荷電ポリペプチドの一種であるポリ(L-グルタミン酸) (PLG) のアルカリ金属塩は、水系ではヘリックス含量にほとんど差は見られないが、水/アルコール混合溶媒中で、 $Cs^+ \ll K^+ \ll Li^+ < Na^+$ の順に安定なヘリックスを形成する¹⁾。これはこの順にコンタクトイオンペア形成が生じていることを意味しており、アルコールの添加による誘電率の低下と、溶媒とエネルギーの変化により、このようなイオン種特異性が発現したものと考えられる。我々はこの結果をさらにゲル系へと展開し、同じカルボキシル基を側鎖に有するポリ(アクリル酸) (PAA) アルカリ金属塩ゲルの、種々の混合溶媒系での膨潤挙動について調べた²⁾。その結果、コンタクトイオンペア形成に基づくゲルの体積相転移は $Cs^+ \sim Li^+ < K^+ < Na^+$ の順に容易に起こり、PLGのヘリックス形成挙動とは異なる対イオン特異性が得られた。これは、ゲルの脱膨潤には、コンタクトイオンペア形成のみならず形成されたイオンペア間の双極子相互作用が寄与するためと考えられるが、PLG系と同様、これらのイオン種特異性の発現には、溶媒の誘電率のみならず、そのドナー性やアクセプター性なども重要な因子であることがわかった。

そこで本研究では、ポリマー荷電基と対イオンの相互作用のコントロールには、種々

の溶媒特性との関係についての研究も必須との観点から、PAA系の研究をポリカチオンであるポリアリルアミン (PAI Am) ゲルへ拡張し、PAA系で得られた知見と比較検討する事により、ナトリウムイオンやクロライドイオンを選択的に透過させることが可能なイオン交換膜を製造するために必要とされる基礎的知見を得る事を目的とする。

2. 研究方法

2. 1ゲルの調製

ポリアリルアミン塩酸塩 (PAI Am · HCl, 分子量10万, 日東紡) の水溶液 (10 wt.%, NaOHにより pH12 に調整) をガラスキャピラリー (直径0.690mm) に入れ, γ -線 (200 kGy) を照射してロッド状ゲルを調製した。得られたゲルを0.01N HCl に浸漬し, 未反応ポリマーなどを除去した後, 以下のアニオンのナトリウム塩の1N水溶液に浸漬する事により種々の対イオン型ゲルを調製した。

使用した対イオン種: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^-

2. 2膨潤度の測定

ゲルの膨潤度は, 水中におけるゲル直径 (d) と以下の有機溶媒との混合系におけるゲル直径 (d_0) の比, d/d_0 , により評価した。

使用した有機溶媒種: メタノール (MeOH), エタノール (EtOH), 2-プロパノール (2PrOH), *t*-ブタノール (*t*BuOH), DMSO, アセトン, ジオキサン, THF

測定は光学顕微鏡により, 各混合溶媒に1日浸漬したのち, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行った。溶媒組成は10 vol. %ごとに有機溶媒の量を増し, 転移点付近ではさらに詳しく1 vol. %ごとに測定した。2. 1の各種対イオン型ゲル(中性ゲル)の他, 各溶媒へ0.01N HCl またはHNO₃を添加して完全に荷電型としたゲル(酸性ゲル)についても同様の測定を行った。

3. 研究結果

3. 1 中性ゲルの結果

Figure 1に代表例として Cl^- と I^- 対イオン系の膨潤挙動を示す。いずれの場合も有機溶媒の添加に伴い膨潤度は低下していくつかの系では顕著な体積相転移を示している。しかしその溶媒種依存性は対イオンにより異なっている。 Cl^- 系ではエタノールで最も早く転移が生じているのに対し, I^- 系ではアセトンで最も高い誘電率で脱膨潤を示し, メタノール, エタノール系では転移に至っていない。またこれと同様に, Figure 2に例示するように同一の溶媒系における対イオン種依存性も溶媒種により異なる。即ち, エタノール系でもっとも早く転移するのは NO_3^- 対イオンであるのに対し, アセトン系では Cl^- で

ある。これらの関係を Table 1 に示す。

3. 2 酸性ゲルの結果

Figure 3 に 0.01 N HCl または HNO₃ 存在下での膨潤挙動を示す。Figure 1 と比べ、Cl⁻ 対イオン系の溶媒種依存性(転移順)が一致していないことがわかる。これに対して NO₃⁻ 系では両者 (Figure 1 と Table 1) を比較して本質的な違いはほとんど見られない。

4. 考察

4. 1 対イオン種依存性の発現機構

高分子電解質の水溶液系における対イオン結合は、ポリマー荷電基と対イオンそれぞれの水和構造またはエネルギーの類似したもの同士で高い選択性を示すことが経験的に知られている。例えばイオン交換樹脂においてスルホン酸基を有するものは K⁺ や Cs⁺ などのイオン半径が大きく弱い水和をするカチオンに対して選択性が高いのに対し、カルボキシル基の場合は、逆に Li⁺ や Na⁺ を選択する。この傾向は、それぞれの水和エネルギーに対応している。一方 4 級アンモニウムカチオンを有するポリマーにおいては NO₃⁻ や I⁻ のような弱い水和をするアニオンとの結合が強いが、この場合も近い水和エネルギーを持っている。

高分子電解質ゲルの体積相転移においては、コンタクトイオンペア形成による荷電の中和の他に、形成されたイオンペア間の双極子相互作用も寄与するので上記のイオン選択性は一般に当てはまらない。実際、ポリアクリル酸 (PAA) ゲルで Cs⁺ ~ Li⁺ < K⁺ < Na⁺ の順に転移が生じやすいのは Li⁺ 系ではコンタクトイオンペアは形成されてもイオンペア間の引力が弱いためと考えられる。同様の効果は本系の PAAm ゲルでも生じるはずであるが、アルカリ金属カチオンが Li⁺ から Cs⁺ まで約 2.8 倍半径が増すのに対し、本研究で用いたアニオンでは Cl⁻ から ClO₄⁻ まで約 1.3 倍の増加にとどまる。このため、イオンペア間の双極子相互作用に寄与は小さいものと期待され、イオンペア形成の順にゲルの相転移が生じる可能性がある。

4. 2 溶媒種依存性の発現機構

これまでの研究で、水/有機溶媒混合系における荷電高分子ゲルの体積相転移挙動には、部分 4 級化ポリ(4-ビニルピリジン) (PVPP) ゲル³⁾ のように溶媒種依存性が顕著でなくほぼ同程度の誘電率で転移する系と、PAA アルカリ金属塩ゲルのように顕著な依存性を示す系が見出されている。それらの研究により、ゲルの転移を引き起こす原因であるコンタクトイオンペア形成の支配因子として、次の 5 つのファクターを考慮することにより、溶媒種特異的体積相転移挙動が定性的に説明されている²⁾。

1. 局所誘電率 D_{loc} : 混合溶媒系では、ポリマー近傍の誘電率 (D_{loc}) はバルクの誘電率 (D) と同じとは限らない。この値が低いほど、イオンペア形成に有利である。
2. 純溶媒の誘電率 D_{sol} : ポリマー荷電基の静電エネルギーは、媒体の誘電率が高いほど安定化されるので、この値が低い溶媒ほどポリマー近傍から排除されると考えられる。このため、 D_{sol} の高い有機溶媒添加系の方が、逆に D_{loc} は低くなる可能性がある。
3. ポリマーの親・疎水性: P4VPのように疎水性の高いポリマーの場合は、 D_{sol} の低い溶媒でもポリマー鎖へ近づきやすく、従って D_{sol} と D_{loc} の相関は生じにくいと期待される。
4. 溶媒のドナー数 (DN)⁴⁾、アクセプター数 (AN)⁵⁾: これらの値が高い溶媒ほど、それぞれカチオン、アニオンとの相互作用が強く、コンタクトイオンペア形成を妨げる。
5. 荷電基とイオンのドナー性、アクセプター性: 溶媒のDN, ANが大きく変化しても、対イオンやポリマー荷電基のドナー・アクセプター相互作用が弱ければ、溶媒和エネルギーは大きく変化しない。4級アンモニウムカチオンや大きなアニオンなどはこれに当たると考えられる。

これらのファクターのうち、2と3は D_{loc} に関するもので、4と5は有機溶媒と電荷の相互作用の尺度となる。後者の関係により、ある特定の荷電基またはイオンに対して良溶媒として作用するか貧溶媒としてかが決まると考えられる。

以上の考え方を本研究のPAAゲルに適用してみる。まず、PAA荷電ゲル同様、親水性であるので、転移誘電率 D_{tr} に D_{sol} との相関が期待される。一方、荷電基の方は4級アンモニウムカチオンであるので、溶媒のDNとの相関は期待できないが、対イオンの方は、イオンにより相関が現れる可能性がある。

4. 3 中性ゲルの対イオン種依存性

中性ゲルにおいて、その対イオン種特異性はMeOH, EtOH, 2PrOH等のアルコール類においては NO_3^- で、アセトン, THF, ジオキサン系では Cl^- で最も早く転移が生じた。この違いは溶媒のアクセプター性に帰することができる。Table 2に示すように、アルコール類に比べその他の溶媒のANは低い。これは Cl^- に対して貧溶媒として作用するため、転移が有利に生じたものと考えられる。一方、 NO_3^- にそのような効果が現れないのは、 Cl^- に比べ溶媒との相互作用が弱いためと考えられる。Table 3に示すように、イオンの溶媒との相互作用の尺度である水から有機溶媒への移行の自由エネルギー ΔG_{trans} の値⁶⁾は、 Cl^- で大きく、 NO_3^- や I^- のような弱い水和のアニオンでは小さいことがわかる。このためアセトンなどのANの低い溶媒も顕著に貧溶媒として作用しな

かったものと考えられる。一方、溶媒種依存性については、中性ゲルで詳しく議論することは難しい。Table 1とFigure 3の比較から明らかなように、中性ゲルと酸性ゲルとでは同じ Cl^- 対イオン系でもその溶媒種依存性は異なっている。これは中性ゲルでは完全にプロトン化されていないため、異なる荷電密度での比較になっているためと考えられる。そこで、溶媒種依存性については酸性ゲルの Cl^- 系と NO_3^- 系の結果を用いて議論する。

4. 4 酸性ゲルの溶媒種依存性

Figure 4に HCl 系と HNO_3 系の $D_{0.1}$ と $D_{0.01}$ の関係をプロットする。明らかに硝酸系の方が良い相関が得られていることがわかる。これは前節で議論したように、 NO_3^- イオンの溶媒との相互作用の弱さによるためと考えられる。一方、 Cl^- イオンにおいては、 MeOH 、 EtOH は相対的に良溶媒として働くため、転移が生じにくかったものと解釈できる。

5. 今後の課題

本研究を通じて、高分子電解質の対イオン結合に対する有機溶媒の効果を明らかとすることができた。例えば、 Cl^- と Br^- の選択性を向上させるためには、前者がより有機溶媒との相互作用が強いことを利用し、アセトンやTHFなどのANの小さな溶媒添加系で透過を行うことにより Cl^- についてより高い対イオン結合度が期待できる。この結果逆に透過性が低下する場合は、 MeOH などのANの大きな溶媒を使用し、 Br^- でより対イオン結合度を高めることもできよう。一方、 Na^+ と K^+ の選択性については、アルカリ金属カチオンの場合、有機溶媒との相互作用に大差はないので、従来通り、カルボキシル基またはスルホン酸基との親和性の差を利用するのがよい。アニオンの選択において有機溶媒の使用が好ましくない場合は、膜基質中に、ANの高いまたは低い官能基を導入することにより同様の効果が期待できる。この様な膜の分子設計の効果を、今後検討していく必要がある。

6. 参考文献

- 1) M.Satoh, Y.Fujii, F.Kato and J.Komiyama, *Biopolymers*, 31, 1 (1991).
- 2) Y.Nishiyama and M.Satoh, *J.Polym.Sci.,Part B:Polym.Phys.*, 38, 2791 (2000).
- 3) D.Kawaguchi and M.Satoh, *Macromolecules*, 32, 7828 (1999).
- 4) V.Gutmann and E.Wyehera, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, 2, 257 (1966).
- 5) W.Mayer, V.Gutmann and W.Gerger, *Monatsschr. Chem.*, 106, 1235 (1975).
- 6) Y.Marcus, *Ion Solvation*; Wiley:Chichester, UK, 1985.

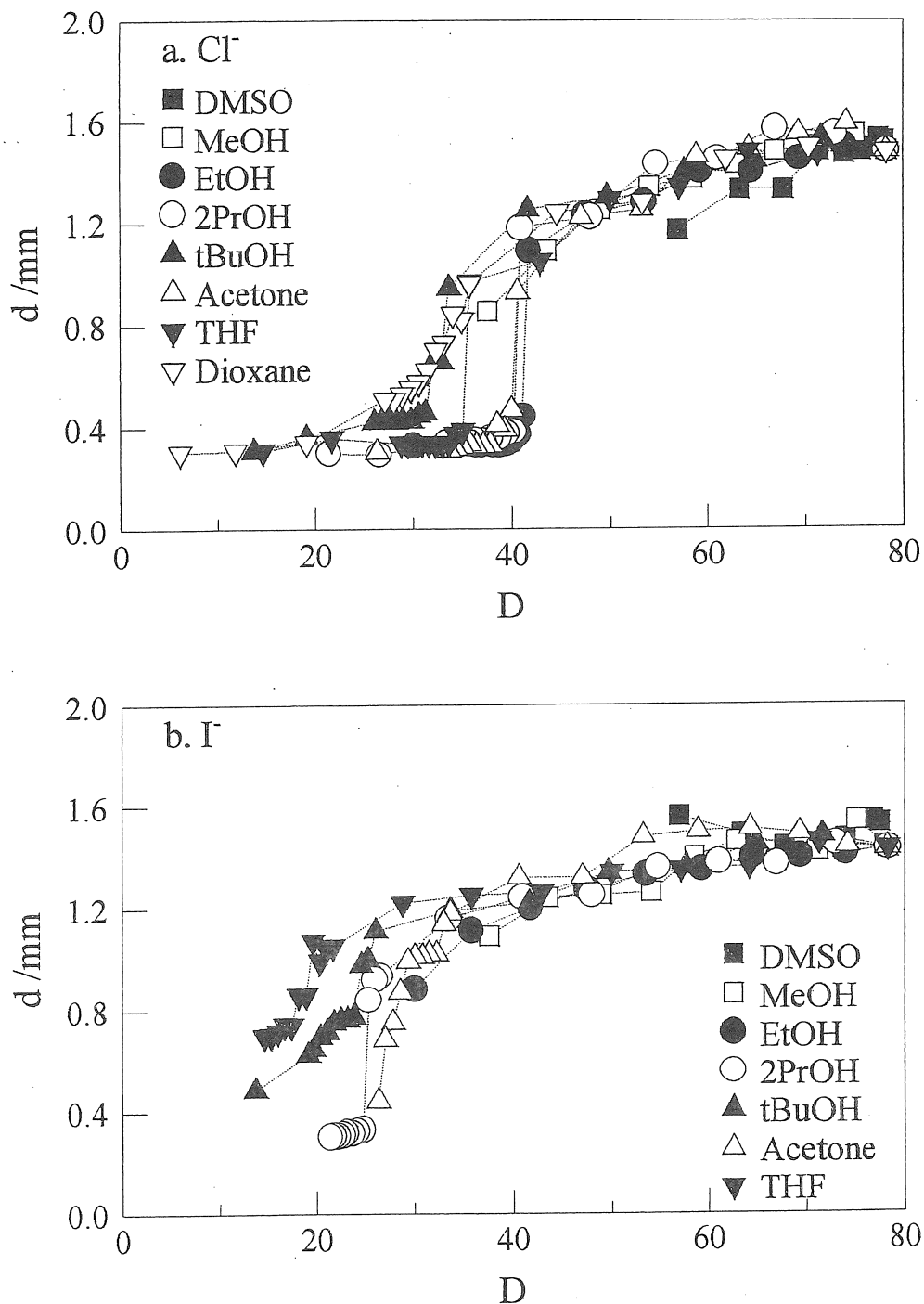


Fig.1 Swelling behaviors of PAIAm gels in water/organic solvent mixtures. Comparison of Cl⁻ and I⁻ systems.

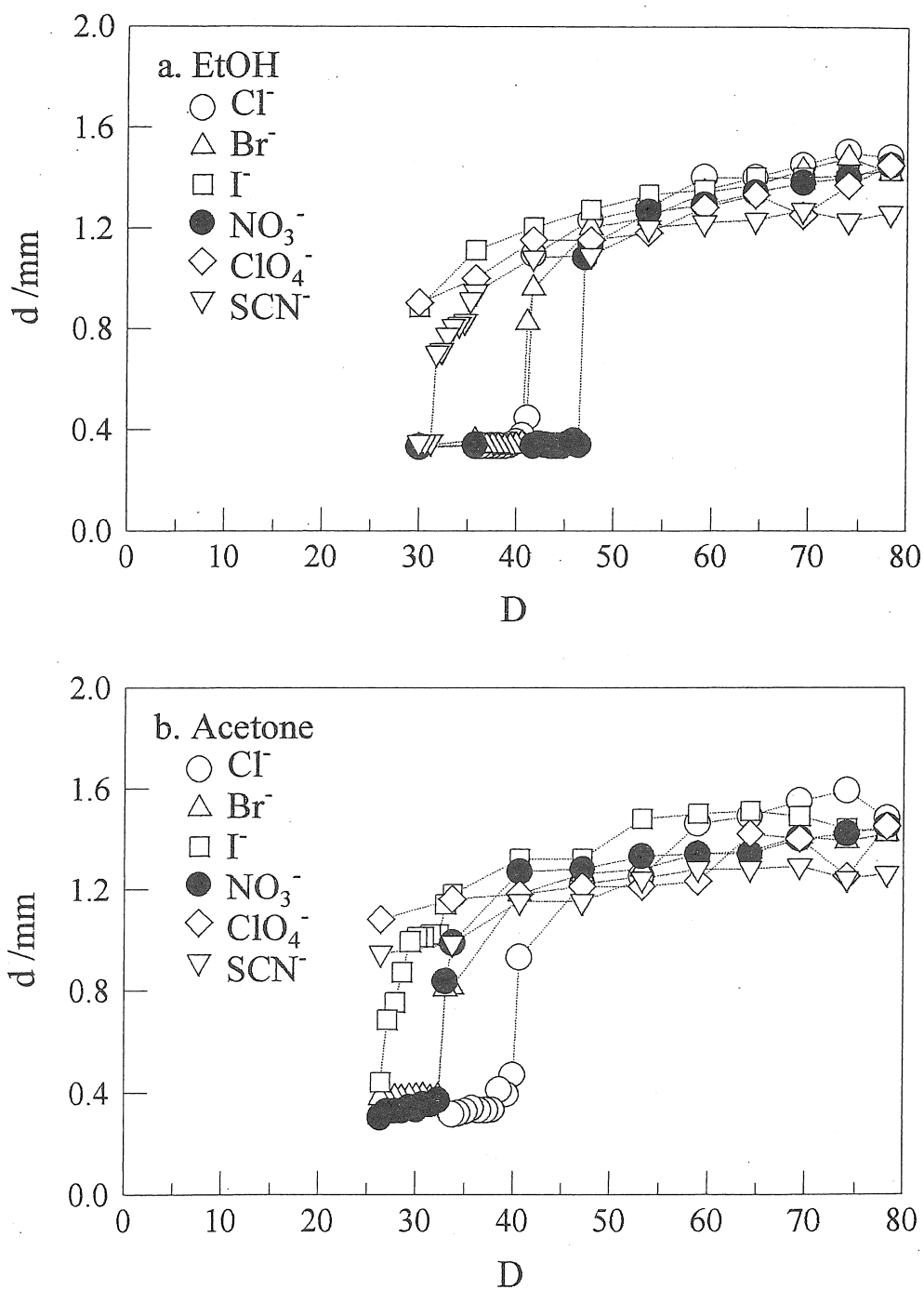


Fig.2 Swelling behaviors of PAIAm gels in water/organic solvent mixtures. Comparison of EtOH and Acetone systems

Table 1 Critical dielectric constants* at the transition of PAIAm gels and the order** among the solvent systems

Solvents \ Ions	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻
DMSO	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
MeOH	1	-	-	-	-	-
	51.1	-	-	-	-	-
EtOH	2	1	1	-	1	-
	47.0	41.7	41.7	-	31.8	-
2PrOH	3	2	2	2	3	-
	42.3	40.9	35.0	25.4	25.4	-
tBuOH	5	5	4	3	4	1
	32.9	33.7	32.9	24.6	25.3	21.1
Acetone	4	3	3	1	-	-
	33.0	40.6	33.0	27.1	-	-
THF	7	4	5	4	-	-
	27.3	35.8	28.1	19.6	-	-
Dioxane	6	6	6	-	2	-
	27.2	35.8	25.5	-	27.2	-

*Values in the lower cells, **Numbers in the upper cells mean the order among the solvent species. For the order among the ionic species, one can compare the dielectric constants in the respective rows.

Table 2 D_{sol}, DN and AN of solvents used.

Solvents	D _{sol}	DN	AN
Water	78	33	55
DMSO	49	30	19
MeOH	33	19	41
EtOH	25	20	37
2PrOH	20	-	34
tBuOH	13	-	27
Acetone	21	17	13
THF	8	20	8
Dioxane	2	15	11

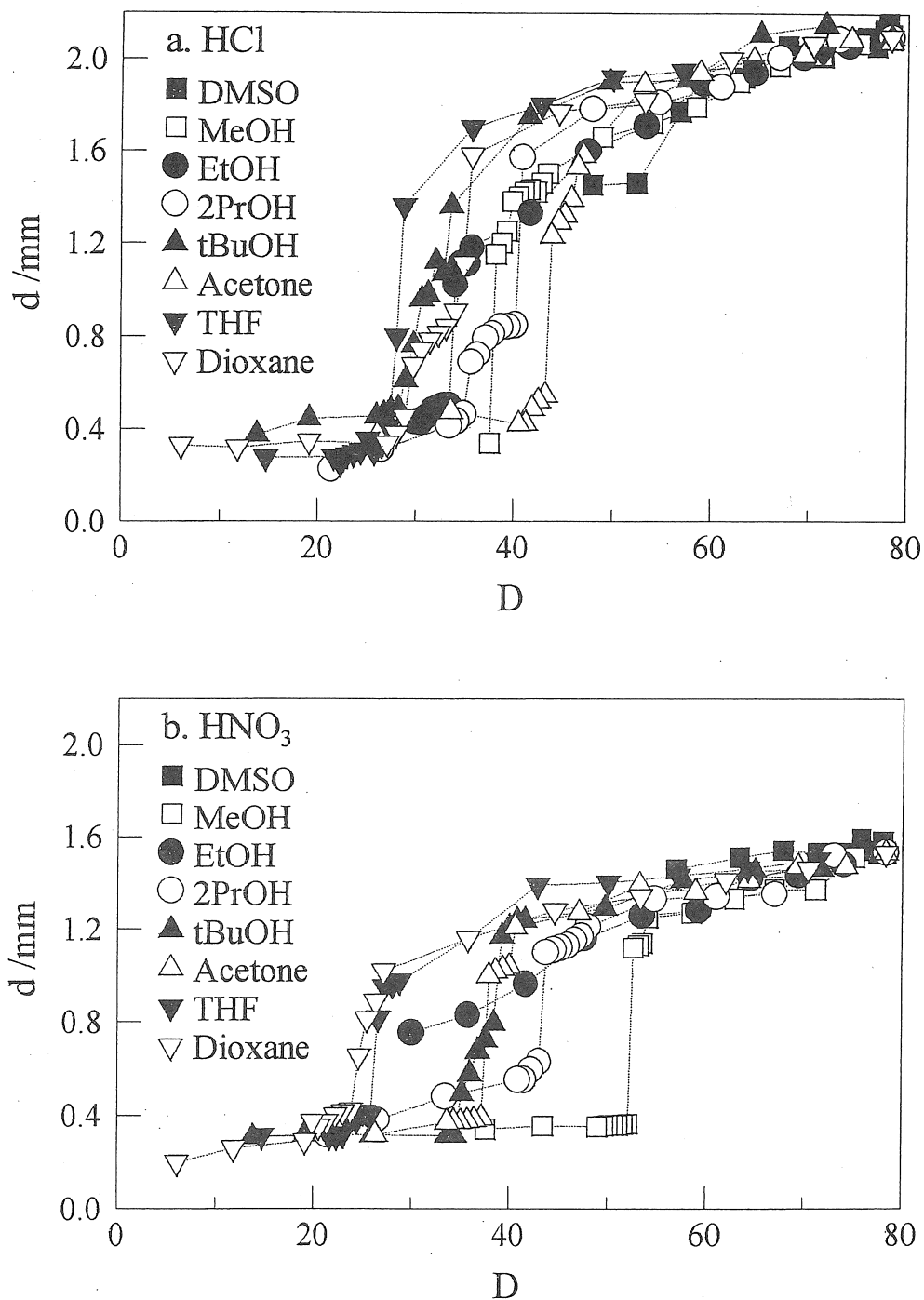


Fig.3 Swelling behaviors of PAIAm gels in water/organic solvent mixtures. Comparison of HCl and HNO₃ systems

Table 3 Typical free energy values for ion transfer from water to solvents, ΔG_{trans} (kJ/mol)

Ions \ Solvents	DMSO	MeOH	EtOH	Acetone
Li ⁺	-15	4.4	11	-
Na ⁺	-13.4	8.2	14	-
K ⁺	-13	9.6	16.4	4
Cs ⁺	-13	8.9	15	4
NEt ₄ ⁺	-9	1	6	-
NH ₄ ⁺	-	5	7	-
Cl ⁻	40.3	13.2	20.2	57
I ⁻	10.4	7.3	12.9	25
NO ₃ ⁻	-	-	14	-
CH ₃ COO ⁻	50	16	-	-

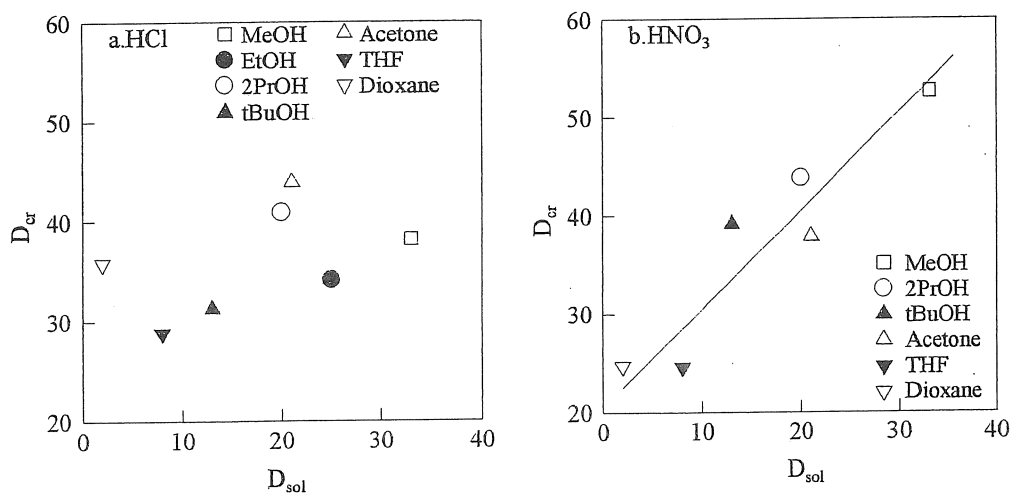


Fig.4 Correlation of D_{cr} with D_{sol} . Comparison between HCl and HNO₃ systems.

A Fundamental Study on Selectivity for Monovalent Ions of Ion-exchange Membranes

Mituru Satoh, Akihiko Tanioka
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Tadashi Nakanishi
Faculty of Human Life and Environmental Sciences, Ochanomizu University

Kunihiro Hamada
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

Jiro Komiyama
Faculty of Life Science, Jissen Women's University

Summary

Selectivity for monovalent ions of charged membranes is determined through interaction among solvated charged groups and counterions. According to our studies on counterion binding in solution and gel systems, the ion- and solvent-specific binding is affected not only by the dielectric constant but also by factors such as acceptor number (AN) and donor number (DN) that is a measure of solvation energies for anions and cations, respectively. In the present study, we employed poly(allylamine) (PAIAm) gel to investigate the anion-specific binding through observation of the swelling behaviors in water/organic solvent mixtures.

PAIAm gel of rod-type was prepared by irradiation of the aqueous solution with γ -rays. The gel diameter was measured in various kinds of water/organic solvent mixtures. By ion-exchange, gel samples with many kinds of counterion species were prepared to find any counterion-specific binding.

Solvent-specific swelling behavior was investigated for HCl and HNO₃ systems, in which PAIAm should be fully protonated. For the former system, PAIAm gel deswelled first in aqueous acetone while in aqueous MeOH for the latter. This difference may be ascribed to the selective interaction of Cl⁻ with solvents. Namely, acetone with lower AN must be a poor solvent to Cl⁻. For NO₃⁻, because of the weak interaction with solvents, an effective decrease in the local dielectric constant in aqueous MeOH, which has a high dielectric constant and can easily approach to the polymer, seems to be more essential for the gel deswelling.

The above results suggest an approach for anion exchange membrane design; In order to make a membrane with high selectivity for Cl⁻ and Br⁻, for example, introduction of functional groups of high or low AN may be effective. For actual development of such membranes, further examinations on the ion-solvent interaction would be necessary.