

17

助成番号 0017

モザイク荷電膜の開発と膜性能評価—一次世代の塩濃縮のための膜技術—

助成研究者：山内 昭 (九州大学大学院理学研究院)
 共同研究者：野村 和生 (九州大学大学院理学研究院)
 永留 重実 (福岡大学 理学部 化学科)

1. 緒言 膜内にカチオン性、アニオン性の両固定荷電基が並列に配列された荷電モザイク膜は電解質溶液の濃縮あるいは脱塩、非電解質との分離への利用が期待される。本研究ではこの膜の基本的な膜物性を知るために、体積流束、塩流束^{1), 2)}、膜電位を、アルカリ金属の塩化物としてLiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、そして代表的なアミノ酸であるグルタミン酸ナトリウム(GluNa)について求めた。

2. 実験 荷電モザイク膜はカチオン性、アニオン性の球状ゲルを有機溶剤に分散させ、混合、キャストされたものである。膜は大日精化工業(株)より提供された膜を用いた。測定は二重構造を持ったガラスセルの間に膜を固定し、セルの外側に25°Cの温水を循環させ、系の温度を一定に保った。

[体積流束] 膜を固定したセルの片側に電解質水溶液を、もう一方に二次蒸留水を入れ、電解質の濃度差によって駆動される溶媒移動を観測し、体積流束(J_v)、反射係数(s)を求めた。荷電モザイク膜の水透過係数の値は $L_p = 7.07 \times 10^{-14} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$ を用いた。

[塩流束] 体積流束の測定と同様な系で、水側の溶液抵抗の変化を電極型伝導度計で測定し、得られた抵抗値から拡散してくる電解質の濃度を求め、塩流束(J_s)、塩透過係数(w)を求めた。

[膜電位] セルの片側に $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度の電解質濃度を、もう片側にその10倍濃度差の水溶液を入れ、発生する起電力を塩橋、カロメル電極を用いて、デジタル電位差計で測定した。測定された膜電位はNernstの膜電位式を適用し、荷電モザイク膜を介した時の膜中のイオンの輸率を求めた。

3. 結果 得られた体積流束(Fig.1)はほとんどの場合において負の値を示し、溶媒と溶質の選択性を示す反射係数は小さい値が得られた。塩流束の測定から得られる塩透過係数は低濃度ほど透過しやす

く、通常のイオン交換膜よりも大きい値が得られ、荷電モザイク膜の優れた塩透過性が示された。膜電位の測定から拡散電位の時間依存性が認められ、また求めた輸率は水溶液中のものとも、通常のイオン交換膜を介したときのものとも異なる値が得られた。

4. 参考文献

- 1) A.Yamauchi, J.Tateyama, B.Etoh, and et .al, J.Memb.Sci, 173, 2000, 275-280
- 2) T.Fukuda and A.Yamauchi, Bull. Chem. Soc. Jpn.,73 (2000) 2729-2732

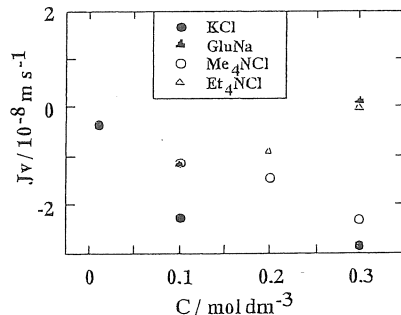


Fig.1 Volume fluxes of electrolytes (J_v) vs. conc. of electrolytes (C).

17

助成番号 0017

モザイク荷電膜の開発と膜性能評価一次世代の塩濃縮のための膜技術—

助成研究者：山内 昭 (九州大学大学院理学研究院)

共同研究者：野村 和生 (九州大学大学院理学研究院)

永留 重実 (福岡大学 理学部 化学科)

1. 研究目的

一般に膜内に固定荷電基を持つ荷電膜(イオン交換膜)は溶液中の正・負イオンを厳密に識別する特性をもっている。この性質を利用したよく知られた方法は電気透析による海水の濃縮である。この電気透析法の効率はそこに用いるイオン交換膜の性能に大きく依存するが、現在のところこの膜性能は限界に達しているといわれている。それ故、今後新たな観点からの新機能を有する荷電膜の開発が期待されている。そうした状況下、近年膜内に異なる2種類の荷電基を持った荷電モザイク膜の特異な膜物性が注目されるようになった^{1~6)}。荷電モザイク膜は、カチオン性ドメインとアニオン性ドメインとが交互に並列に配置され、そしてそれぞれのドメインが膜表面から裏側に貫通した構造を持つ。この膜は濃度差や圧力差といった駆動力の下で各ドメインに対応したイオン、そして低分子量の電解質を透過させるが、非電解質は透過できない、もしくは透過速度が非常に遅いという特性を有している⁶⁾。Fig.1にこのような膜がもつKCl-グルコース混合溶液における分離性能を示した。これから塩化カリウムの透過量に対してグルコースの透過量が非常に小さいことがわかる。この特性は、例えば海水からの塩化ナトリウム、塩化カルシウム等の脱塩、更にはアミノ酸・無機イオン混合溶液の脱塩、そして海水の淡水化等への利用も期待される。

本研究ではこのような膜内に正・負荷電基(イオン交換基)が並列に配置された荷電モザイク膜の開発および性能向上のための基礎資料を提供するため、種々の基礎実験が計画された。

2. 研究方法

2.1 膜

本研究で使用した膜は大日精化工業によって開発された荷電モザイク膜である。カチオン性、アニオン性の微小球状ゲル(poly4-vinylpyridine, sodium polystyrene sulphonate)を有機溶剤に分散させ、混合、キャストさせ、ピリジン基を第4級化させ造られたものである。この微小球状ゲルを使用して荷電モザイク膜を製造すると、

微小球体の持つ集積性及び等方性により、比較的容易にかつ大面積の荷電モザイク膜を調製できることになる⁶⁾。

Table 1にこれまでに得られた膜物性値を示した。含水率(%)は膜を1週間ほど純水中に浸して湿潤重量を測定し、その後乾燥器で3日程乾燥させて乾燥重量を測定した。この減少量を水含量とし、乾燥膜重量に対する水含量として求めた。

2. 2 測定セル

Fig.2に本実験で用いたセルを示した。2つのガラスセルの間に膜をはさみ、その周囲には実験中温度を一定に保つために恒温水を流せるような二重構造になっている。このセルの片側に純水(二次蒸留水)、もう片側に電解質水溶液またはサッカロース水溶液を満たした。膜の両側は液漏れがないように半径1cmの穴を空けたシリコンシートを挟み込んで固定した。

2. 3 体積流束の測定

(1) xM KCl / 0.5M サッカロース + xM KCl

膜を介した水/サッカロース系の両相に等濃度の塩化カリウムを入れ、0.2mlの目盛りのついたガラスキャピラリーをFig.2のように取付けた。サッカロースの濃度差によって起こる水の体積移動の時間変化を、さまざまな濃度の塩化カリウムについて測定した。体積変化はサッカロースを加えた側とそうでない側の両方の変化を測定し、これらの平均値をとり、体積流束を求めた。この測定値から、水透過係数 L_p を求め、溶媒(水)の体積移動量が添加した塩の濃度に依存しないことを確認した。

(2) 水/xM electrolyte

先程と同様の実験を、さまざまな濃度の電解質溶液を用いて行った。この水/電解質溶液系では電解質が膜を透過するので、水と電解質の両方の移動が起こる。この電解質溶液の濃度差によって生じる水、または電解質溶液の体積移動の時間変化を様々な濃度で測定した。得られた結果より体積流束を求め、浸透圧を考慮して反射係数 σ を求めた。

2. 4 塩流束の測定

水/電解質溶液系において純水側に電極型電気伝導度計を挿入し、溶液抵抗の時間変化を測定することによって電解質透過量を求めた。測定した溶液抵抗の値は前もって検量線を作成し、得られた実験式より塩濃度を求めた。塩濃度変化から塩流束を求め、浸透圧を考慮して塩透過係数 ω を求めた。

2. 5 両性電解質水溶液の解離平衡

実験に用いたGluNaは水溶液中では Glu^- イオンと Na^+ イオンに解離する。このときのpHをpHメーターを用いて測定しようとする濃度範囲で求めたところ、 Glu^- は1個の陰イオンの状態で存在する割合が99%以上であることがわかった。よってGluNaは1:1電解質と見なした。Argに対しては90%以上が全体として電荷がほぼ0の状態

と、数%が1価の陰イオンの状態であることがわかった。Ala に対しては、99%以上が電荷0の形であることがわかった。得られたpHの値と文献の解離定数^{7, 11, 12)}からこれらのイオンの割合を考慮して浸透圧を決定した。

2. 6式

線形の非平衡熱力学に基づくと⁸⁾、実用的現象論方程式として体積流束 J_v 、塩流束 J_s はそれぞれ(1)式、(2)式のように表せる。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = C_s (1 - \sigma) J_v + \omega \Delta \pi \quad (2)$$

ΔP は機械的圧力差、 $\Delta \pi$ は溶質による浸透圧差、 L_p は水透過係数、 σ は反射(ろ過)係数、 c は溶液の平均濃度、 ω は塩透過係数である。この L_p は膜がどの程度水を透過させるかを示すもので、 $\Delta P=0$ 、 $\sigma=1$ という条件下で(1)式から求められる。

$$L_p = (J_v / \Delta \pi)_{\Delta P=0, \sigma=1} \quad (3)$$

先程求めた L_p を用いて、 $\Delta P=0$ という条件下で(1)式から σ が求められる。この σ は膜がどの程度電解質の透過を阻止できるかを示す相対的パラメータで、 $(1 - V_s/V_w)$ とも表せる。 V_s 、 V_w はそれぞれ溶質、溶媒の膜内移動速度で、溶質が膜を全く透過しないとき $\sigma=1(V_s=0)$ となり、膜が溶媒(水)よりも溶質を優先的に透過させるとき $\sigma < 1$ となる。

$$\begin{aligned} \sigma &= (J_v / L_p \cdot \Delta \pi)_{\Delta P=0} \\ &= (1 - V_s / V_w) \end{aligned} \quad (4)$$

ω は(2)式から $J_v=0$ の条件下、つまり溶液側のセルに栓をして濃度差による体積流束 J_v を0にすると求められる。この ω は、膜がどの程度電解質を透過させるかを示す。

$$\omega = (J_s / \Delta \pi)_{J_v=0} \quad (5)$$

本研究では実験的に J_v 、 J_s を求めることにより、膜物性を知る上で必要な(3),(4),(5)式から各膜パラメータを求めた。

3. 結果と考察

3. 1 体積流束

(1) xM KCl / 0.5M サッカロース + xM KCl

代表例としてFig.3に各KCl濃度の体積移動の時間変化を示した。Fig.3からわかるように移動した体積は時間に対して直線的になる期間が見られ、これを定常状態と見なした。体積変化 ΔV は、純水側の体積減少、あるいは溶液側の体積増加を正(+)
の体積変化と定義した。これらの直線の勾配から膜面積を考慮して体積流束 J_v を得た。Fig.1からもわかるようにサッカロースは非電解質であるため、荷電モザイク膜を透過することができないため反射係数 σ を1とすることができ⁸⁾、(3)式より水透過係数 L_p を求めた。その結果をFig.4に示した。Fig.4から水透過係数 L_p は両相に添加した

KClの濃度によらず一定と見ることができ、加えたKClによって膜を介した水の体積移動に影響がないと結論した。またこれらの値の平均値をとると $7.07 \times 10^{-14} (\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1})$ であり、通常の荷電膜と同じオーダーであることがわかった。^{9, 10)}

(2) 水/electrolyte

(1)と同様な測定から体積流束 J_v を求め、電解質溶液濃度との関係をFig.5に示した。これから、サッカロースは荷電モザイク膜を透過しないため体積移動は純水側からの移動のみで、体積流束 J_v はサッカロース濃度に比例して増加したが、膜を透過することのできる電解質の体積流束 J_v は興味深い挙動を示した。単純塩であるKClとLiCl、測定濃度範囲でのpHから1:1電解質とみなせるGluNa、この濃度においてわずかながらアニオンを解離しているArgは0.1Mにおいて体積流束 J_v が負の値を示し、それ以降は濃度の増大とともに体積流束 J_v は増加を示した。測定濃度範囲でほとんどカチオン、アニオンに解離しないAlaも0.1Mで負の J_v が見られた。カチオン、アニオンは荷電モザイク膜を透過できるので溶質濃度が増加すると水を伴った溶質の移動量も増加するが、濃度の増加とともに純水側からの水の浸透圧も増加するために溶質の移動が妨げられ、溶質と溶媒の透過速度が等しくなる点が現れ、更に高濃度になると純水側からの水の透過が溶質の透過よりも大きくなるためにこのような体積流束の方向が変わると考えられる。

更に先程の L_p の平均値($7.07 \times 10^{-14} (\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1})$)を用いて σ を求めた結果をFig.6に示した。これからわかるように、 σ は電解質濃度が低濃度側に進むにつれ減少していくことがわかる。特にKCl、LiClのような強電解質は測定した全ての濃度範囲にわたって σ が0以下の値を示した。このことは荷電モザイク膜が溶媒である水よりも溶質を優先的に透過させることを示唆している。GluNaのグルタミン酸イオンはこのpHにおいては完全解離して Na^+ と共存しているが、イオンの大きさがKCl、LiClよりもずっと大きいためにこれらに比べて膜を透過しにくいと考えられる。Arg、Alaは大部分が両性イオンの形をとっている。この両性イオンはイオン全体として正味の電荷は0なので、荷電モザイク膜を透過できないので、わずかに解離したイオンしか透過できないと考えられる。しかしながら、通常のイオン交換膜の反射係数 σ の値が1に近いのに対して得られた結果は σ が1よりも小さい値を示した。また、異なる2種類の荷電基が無秩序に並んだ両性(Amphoteretic)膜を介したKCl溶液の反射係数 σ が $0.73^{10)}$ であるのに比べて荷電モザイク膜はかなりの塩透過性を示した。

3. 2. 塩流束

以上は体積流束の大小、正負を通して間接的に塩透過を見てきたが、これらの結果を直接確認するために塩流束の測定を行い、その結果を以下に示した。

Fig.7に塩流束 J_s と各電解質濃度の関係を示した。これよりKCl、LiCl、GluNaは高濃度ほど塩流束が大きくなることがわかった。GluNaとKCl、LiClとの差は、先程述

べたように、 Glu^- のイオンサイズが大きいいため Cl^- よりも若干膜を透過しにくいと考えられる。 Arg は数値の上では高濃度ほど塩流束は大きくなっているが、他と比較するとその絶対透過量は非常に小さなものだった。これは Arg の陰イオンが全体のわずか数%しかいないため透過量としては小さくなると考えられる。Fig.8に塩透過係数 ω と各電解質濃度の関係を示した。これからわかるように低濃度側に進むにつれ ω が増加し、 σ の変化と良い相関性を示した。またこれらの ω の値は通常のイオン交換膜の ω の値よりも10倍から100倍の値であることから、荷電モザイク膜の優れた塩透過性が示され、体積流束の測定の結果を裏付けるものとなった。

更に両性膜の ω の値と比較して10倍から30倍大きな値¹⁰⁾を示したことから、荷電モザイク膜は、膜内でそれぞれの交換基が無秩序に散在しているのではなく、カチオン性、アニオン性のドメインが本当にそれぞれ膜表面から裏側に貫通していると考えて良い。

以上の結果よりこの膜による電解質/非電解質分離および電解質水溶液の脱塩への適用が極めて有望であることが示唆された。

4. 今後の課題

本研究における基礎研究から、モザイク荷電膜は溶媒である水より優先的な塩輸送を与えることが示され、また電解質/非電解質の分離性にも優れていることが分かった。今後の課題は実際の実用化にむけての膜強度がどの程度あるか、また機械的圧力下での塩流束の大きさがどの程度あるかなどの検討が必要となる。

5. 文献

1. James A. Cox and Ryszard Gajek,
Separation of mixture of Na^+ and K^+ by charge mosaic dialysis
Anal.Chim.Acta, 144 (1982) 239-243.
2. Kazuhisa Sato, Tetsuya Sakairi, toshihumi Yonemoto and Teiriki Tadaki
The desalination of a mixed solution of an amino acid and an inorganic salt
by means of electrodialysis with charged-mosaic membranes.
J.Memb.Sci, 100 (1995) 209-216
3. Akira Yamauchi, Junko Tateyama, and et.al., Charged mosaic membrane
prepared from microsphere gel and its characterization, J.Memb.Sci,
173 (2000) 275-280.
4. Takashi Fukuda and Akira Yamauchi, Transport Behavior of
Amino Acid across Charged Mosaic Membrane,
Bull.Chem.Soc.Jpn., 73(2000)2729-2732.

5. 第17回荷電膜コロキウム報告 日本海水学会 (1999)
6. 公開特許公報 10-87855 (1998)
7. 化学便覧 基礎編II (1993)
8. A.Katchalsky and P.F.Curran
"Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard Univ Press (1965)
9. John.N.Weinstein and S.Ray.Capron
Charge-mosaic membranes : Enhanced Permeability and Negative Osmosis
with Symmetrical Salt, Science , 161 (1968)70.
10. 山内昭, 両性イオン交換膜を介した塩輸送,
日本材料工学会 30(1993)287-291.
11. E.E.Corn P.K.Stampf G.Bruening R.H.Do
生化学 第5版 (1988)
12. アルバーティ, 物理化学 改訂第4版, 黒田晴夫 妹尾学 訳 (1979)

Table 1. Membrane Characteristics

Memb. thickness	50 μm
Water Cont. (Water)	22 %
(0.5M KCl)	17 %
Ion Exchange C. (-)	0.43 meq/g
(+)	-

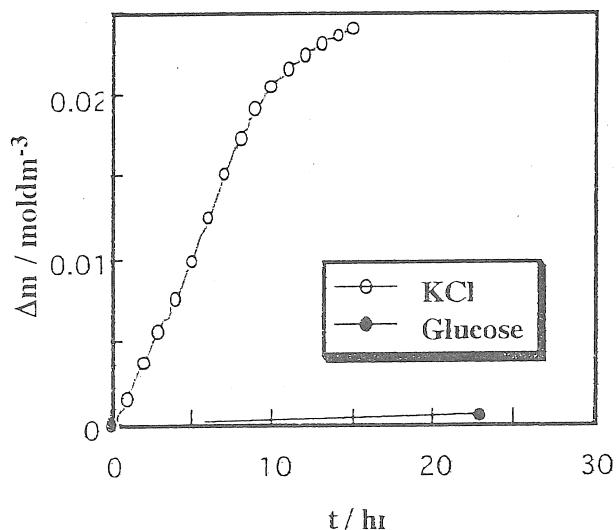


Fig.1 Separation between KCl and Glucose mixed solution.
Mole change vs elapsed time in water / mixed solution system.

Graduated glass capillary or
Conductivity meter

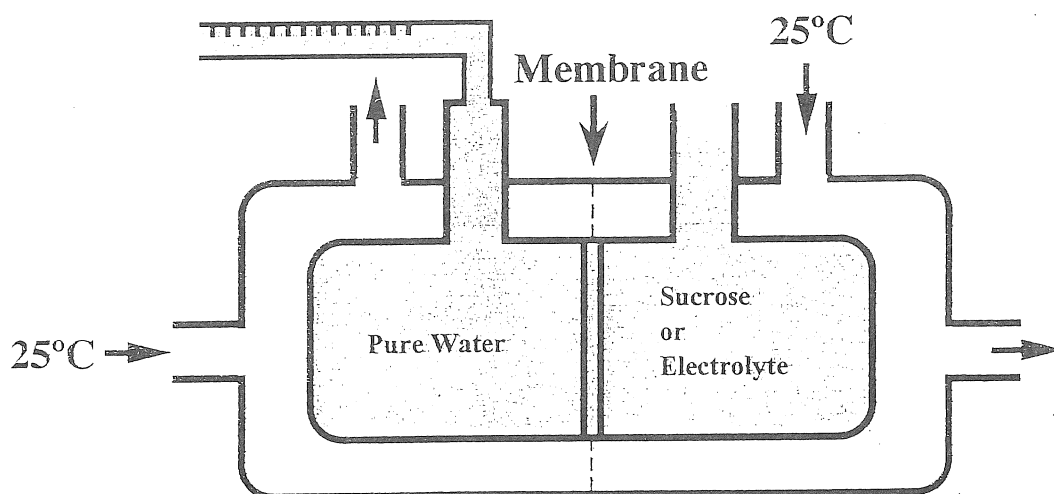


Fig.2 Cell for Flux measurement

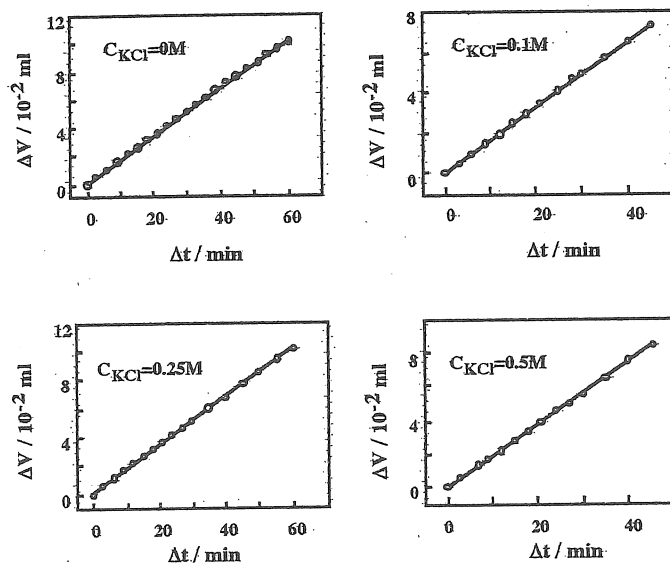


Fig.3 Volume change vs elapsed time under pressure of 0.5 mol dm^{-3}

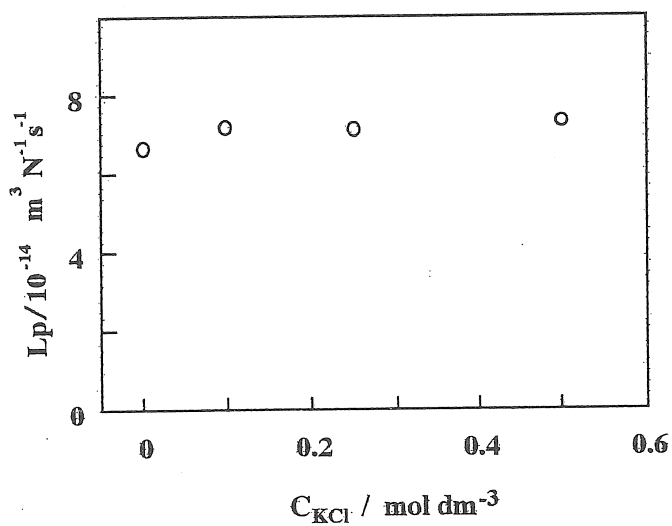


Fig.4 Dependence of L_p on KCl concentration

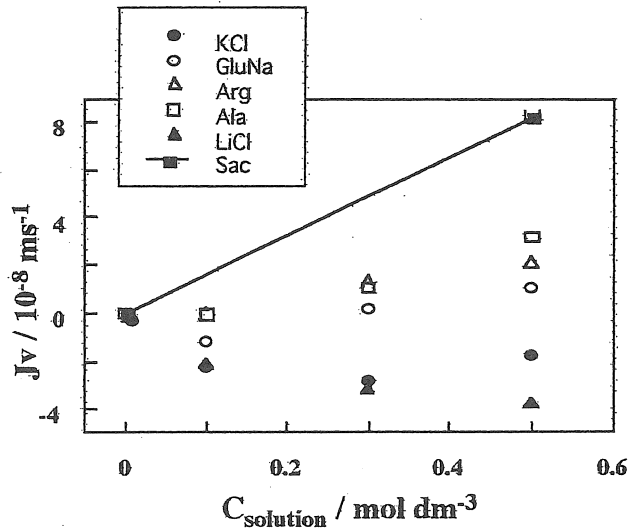


Fig.5 Relationship between Volume flux and electrolyte concentration in water / electrolyte system.

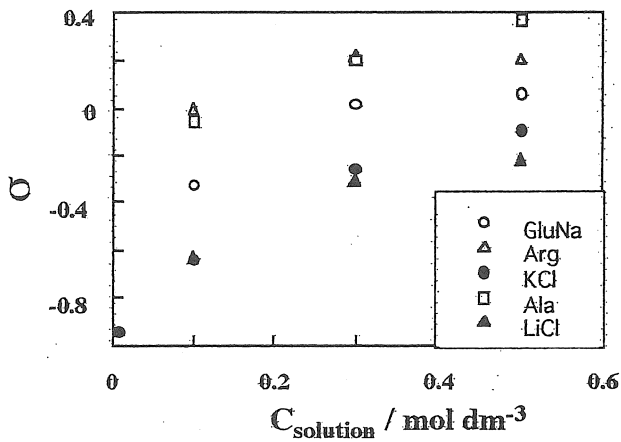


Fig.6 Dependence of σ on KCl and amino acid concentration. The values were calculated by using average $7.07 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$

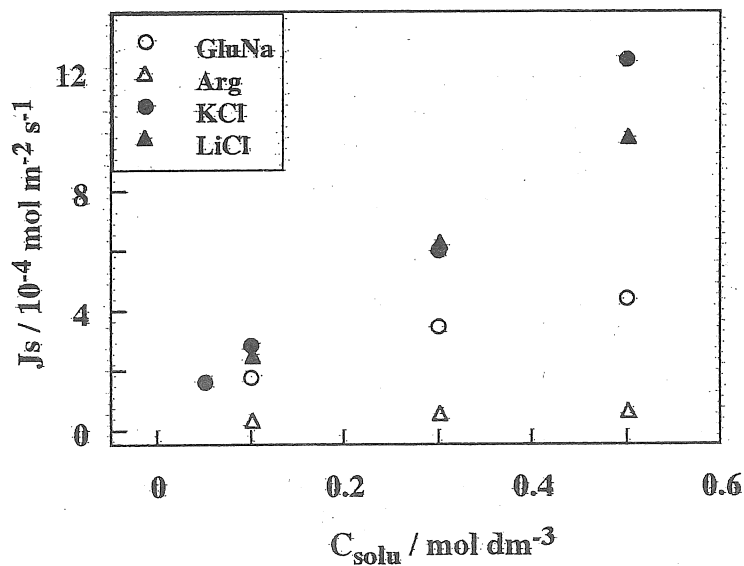


Fig.7 Relationship between salt flux and electrolyte concentration in water / electrolyte system.

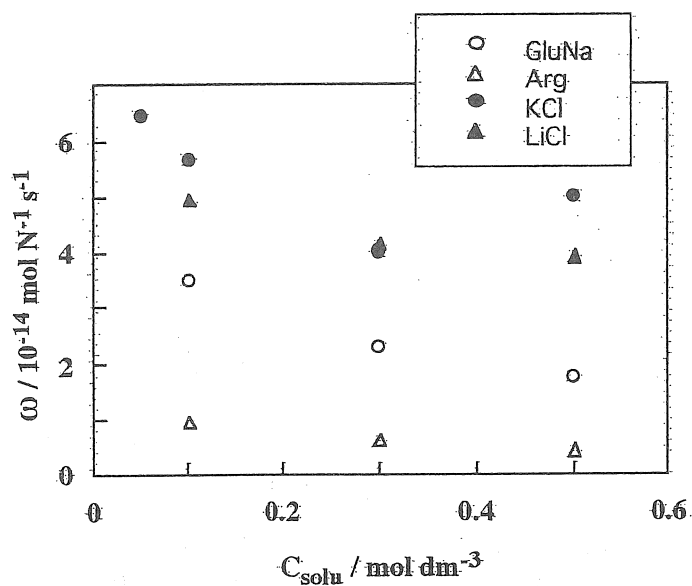


Fig.8 Dependence of ω on electrolyte concentration.

Development of Charged Mosaic Membrane and Estimation of its Membrane Performance
-Novel Membrane Technology for Salt Enrichment-

Akira YAMAUCHI, Kazuo NOMURA and Shigemi NAGADOME*

Graduate School of Science, Kyushu University

*Faculty of Science, Fukuoka University

Summary

Aims: Our goal is to establish a novel membrane technology for salt enrichment using charged mosaic membrane which has two different charges, cation and anion exchange sites. For the practical application, a fundamental study such as elucidation of material transport mechanism will be required. In previous study, we indicated that the simple electrolytes in solution are preferentially transported more than solvents(water) across the charged mosaic membrane and the salt enrichment by pressure dialysis are prospective. In purification of amino acid from the mixed solution containing salt, this kind of membrane may be a powerful tool for desalination process. For the potential application, the transport characteristics across the membrane must be clarified on the basis of fundamental viewpoint. Then the observation of transport phenomena was examined extensively.

Membrane: Charged mosaic membranes obtained by casting the mixed solution of cationic microsphere gel(4VP/DVB) and anionic microsphere gel(SSNa/DVB) were supplied from Dainichi-Seika Color & Chemicals Mft Co. The membrane thickness was about 50 μm and the membranes were deposited in 0.1 mol dm^{-3} KCl solution before experimental use.

Transport studies: The cell for experiment is consisted of two half glass cells and the charged mosaic membrane was tightly clamped between the two cells. Temperature was kept constant by circulating 25 $^{\circ}\text{C}$ water around the two cells during experiment. Two kinds of measurements, the volume changes and concentration changes of electrolyte solutions across the membrane were mainly measured as functions of time by using a graduated capillary and an electrode type conductive meter, respectively.

Results: The volume flux, J_v and salt flux, J_s were deduced from the volume changes and concentration changes and were analyzed according to practical linear phenomenological equation presented by Kedem & Katchalsky. As a result, three important membrane parameters were obtained. Interestingly, reflection coefficient indicated relative low value as compared with ordinary charged membrane. The result was supported by a good correlation with permeability coefficient obtained from salt flux. As a conclusion, it was indicated that the charged mosaic membrane is effective in desalination from salt containing solution or electrolyte/nonelectrolyte separation.

- 1) J.Memb.Sci., 170(2000)1
- 2) USP-5543045,
- 3) Japan Kokai, 10-87855
- 4) Bull.Chem.Soc.Jpn., 73(2000)2729