

17

助成番号 0117

モザイク荷電膜の膜性能評価の研究

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、膜電位を、アルカリ金属の塩化物として LiCl、NaCl、KCl、CsCl、について求めてきた。今回はより実用的な利用のため補強体を支持膜としてもつ複合型モザイク荷電膜についてその膜性能の検討を試みた。

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、その混合溶液をキャストした後、支持膜を圧着したものである。膜は大日精化工業(株)より提供された。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(σ)を求めた。

[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(ω)を求めた。

[膜電位] モザイク荷電膜を介した電解質水溶液間に発生する起電力を銀/塩化銀電極を用いて、デジタル電位差計で測定した。得られた膜電位は 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 複合型モザイク荷電膜について得られた反射係数は支持膜をもたないモザイク荷電膜とほぼ同じ負の値を示し、塩の優先的透過挙動を示した。しかし、ろ過係数、 L_p と塩透過係数、 ω は複合膜の場合異なる値となった。この差に基づき複合膜の活性層の厚みを求めた。これらの結果を膜電位の結果とも合わせ検討し、今回の複合型モザイク荷電膜も優先的塩透過を示す膜であると結論した。

モザイク荷電膜の膜性能評価の研究

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

わが国の周辺に無尽蔵にある海水は考え方によればわが国の数少ない資源の一つである。この海水から塩を低エネルギーで採取する技術の確立が塩業界のみならず、化学工業界からも強く望まれている。我々はこの技術確立のための基礎研究を荷電膜を介した物質輸送に関する立場から行っている。海水中の塩成分の分離あるいはその特定成分の濃縮に関して一般に膜利用がエネルギー的に有利とされている。その理由は相変化に伴ういわゆる蒸発熱等のエネルギーを必要としないためである。現行の海水濃縮技術である従来の単一型イオン交換膜を用いた電気透析法に替わるより効率的な方法を考える必要がある。このための新しい膜として、膜内に2種類のイオン交換基を合わせ持つモザイク荷電膜が次世代の膜として有望である。この観点に基づき本研究では昨年度に引き続き膜内に正・負荷電基（イオン交換基）が並列に配置されたモザイク荷電膜の膜性能評価を計画した。これまでに評価の対象とした膜は工業的な利用にはその強度が弱く実際の使用に耐えられないため、補強体として支持膜が必要である。本研究ではこの補強体としての支持膜をもった複合モザイク荷電膜について塩および水の透過について検討し¹⁻³⁾、前回の研究結果と比較し性能評価を行った。

2. 研究方法

2.1 膜

本研究では、大日精化工業によって開発された二種類の荷電モザイク膜を用いた^{9, 10)}。一つは支持膜をもたない荷電モザイク膜のみの原膜、もう一つは補強体として支持膜をもった複合型荷電モザイク膜である。その合成法はそれぞれカチオン性およびアニオン性マイクロゲルを調整し、それらと膜骨格となるマトリクスポリマーを有機溶媒中に分散させる。その分散液をキャストして製

膜したものである。複合型の場合はその分散液を支持膜上にキャストし、支持膜-マイクロゲル間、マイクロゲル同士間を架橋し、60°C で有機溶媒を除く。その後、ピリジン基を4級化し合成した。

Table 1 Basic Properties of Membranes

	Charge Density / meq g ⁻¹	Water Content
Composite	0.685	14.3%
Basic	0.945	31.0%

それぞれの膜の基礎的物性は、Table.1 に示した。含水率は、膜内のドナン塩を排除するため、膜を数日蒸留水につけておき、その重量を湿潤膜重量として測定し、その後シリカゲルを入れたデシケーター内に1週間入れ、乾燥させ、その重量を乾燥膜重量として測定した。これらより、単位乾燥膜重量当たりの含水量、含水率(g water / g dry-membrane)を求めた。また、固定電荷密度は、膜内には正の固定電荷、負の固定電荷ともに等量あるとし、その負の固定電荷を以下の過程により測定した。乾燥重量を測定した膜を1 mol dm⁻³ 塩酸に1時間つけておき、負の固定電荷をすべてH型にした。その膜を1 mol dm⁻³ 塩化カリウム水溶液に約30分程浸し、膜内の水素イオンを水溶液中のカリウムイオンと交換させた。その水溶液を0.1 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液で滴定を行い、その水素イオン量より、単位乾燥膜重量当たりの固定電荷量、固定電荷密度(meq / g dry-membrane)を求めた。

Table 1 において複合型モザイク荷電膜の荷電密度と含水率が原膜のそれらより小さな値となった。これは複合膜の実際のモザイク荷電膜部分が原膜のそれよりかなり薄くなっていることを窺わせる。これについては後程、膜パラメーターのところで合わせて議論する。

2. 2 試薬

1 mol dm⁻³ 標準塩酸、0.1 mol dm⁻³ 標準水酸化ナトリウム水溶液(シグマアルドリッチジャパン)、塩化カリウム(ナカライテクス)、スクロース、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化セシウム(片山化学工業)、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム(アルドリッチ)。これら全ては、ABIOZ Co., Ltd.より購入した。

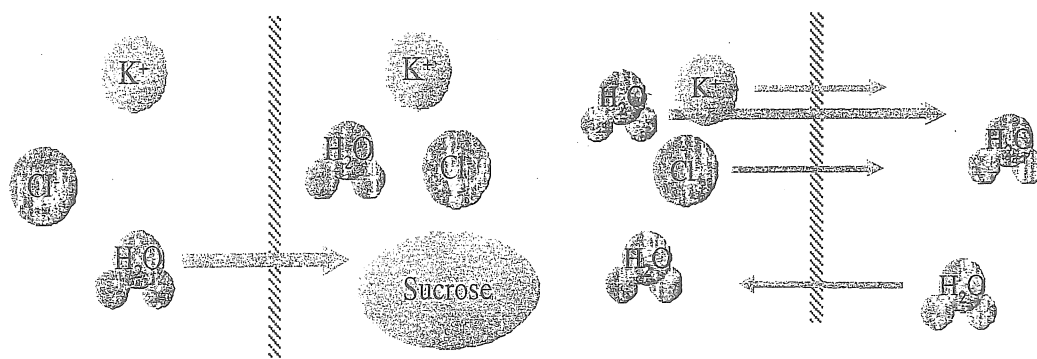
2. 3 装置

本研究で用いた実験装置はともに体積が25mlの2つのガラスセルからなり、

その間に膜を挿入した。膜はそこから溶液がもれるのを防ぐために2枚のシリコンゴムではさんだ。このシリコンゴムプレートに半径1cmの穴をあけ、有効膜面積を、 $3.14 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$ にした。さらにガラスセルの外部に温度 25°C の恒温水を流し実験中の温度を一定に保った。

2.4 体積流束

ガラスセルの両側にKClおよびスクロース溶液をおいた次のような2つの系を設定した。



System I : KCl/Membrane/KCl + Sucrose

System II : KCl/Membrane/Water

Fig.1. Schematic Models for Systems, I and II

Fig.1にそれらを模式的に示した。系Iでは、その両側の塩化カリウム濃度は等しくし、一方にスクロースを加えた。系IIでは片方にKCl、もう一方に水のみを置いたものである。

この系で生じる体積の時間変化を系に挿入した目盛り付きキャピラリーにより求めた。この単位時間当たりの体積変化に膜面積を考慮して体積流束 $J_v(\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1})$ を求めた。

2.5 流束

セルの一方側の塩濃度変化はあらかじめ体積流束測定で用いたKCl/水系(系II)で求めていた塩化カリウム濃度と抵抗値の関係を与える検量線を用い、その塩濃度の時間変化を電極型伝導度計により求めた。体積流束の場合と同様に膜面積を考慮して塩流束 $J_s(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$ を求めた。

2.6 膜電位

銀 / 塩化銀電極を装填したガラスセルを用いて、膜で仕切られた濃度の異なる 2 つの塩溶液間の電位差を、ORION RESEARCH 社製の Microprocessor Ionalyzer/901 により測定した。測定値より電極電位を差し引き、膜電位 $E_m(\text{mV})$ を求めた。測定は単純塩、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム の 4 種類の溶質に対して、それぞれ 4 種類の濃度差 ($0.5/0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $0.025/0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $0.01/0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $0.005/0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) で行った。

3. 結果と考察

3. 1 体積変化および塩濃度変化

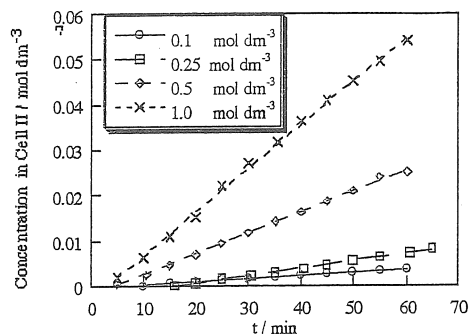
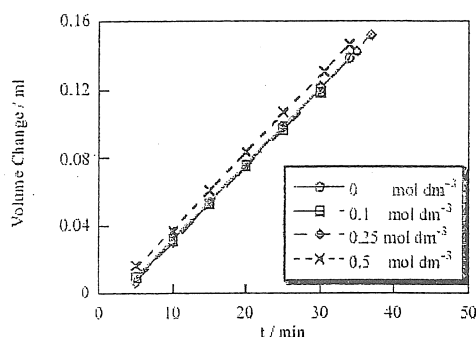


Fig.2. Volume Change vs. Time in System I Fig.3. Concentration Change vs. Time in System II

Fig.2 および Fig.3 にそれぞれ系 I、II での体積や濃度の時間変化の結果を示した。これから分かるようにその変化は時間に対し直線となっており、これはそれぞれの系が定常状態にあることを意味し、この勾配に膜面積を考慮してそれぞれ体積流速および塩流速を求めた。

3. 2 水透過 (浸透) 係数、 L_p

系 I で得られた体積流速、 J_v に膜を介したスクロース濃度差を浸透圧差に

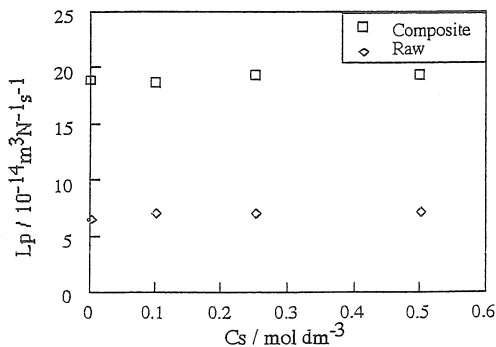


Fig.4. L_p vs. C_s

換算して考慮すると水透過係数、 L_p を系に加えた KCl 濃度の関数として得ることができる。Fig.4 は原膜と複合膜の二種類のモザイク荷電膜についての結果を示している。これより次の2点が明らかとなった。1) 水透過係数は共存する塩およびその濃度に依らず、ほぼ一定とみなすことができる。2) 全体としての膜厚はほぼ同じであるにも拘わらず、二種類の膜についてその値は異なり、補強体をもつ複合型モザイク荷電膜のほうが大きな L_p の値を示した。これについて後で議論するが、恐らく膜の活性部分、即ち、活性層の厚みが水透過に重要な影響を及ぼしているものと推測される。

3. 3 反射 (反発) 係数、 σ と塩透過係数、 ω

系IIから得られる体積流束、 J_v に先に求めた L_p を考慮すると反射係数、 σ が得られる。この膜パラメータは膜がどの程度溶質を透過させないかという目安を与えるもので、 $\sigma = 1$ は膜が完全に溶質を通さないことを意味する。 σ が負の値となることもあり、その場合は溶質が溶媒よりも膜を速く透過することを意味する。Fig.5 の上図は二種類の膜について、系II中の KCl 濃度に対する σ の変化を表しているが、この結果は二種類の膜について実験誤差の範囲内でほぼ同じ値であるとみなすことができる。更に重要な結果は KCl 濃度が低いとき、 σ

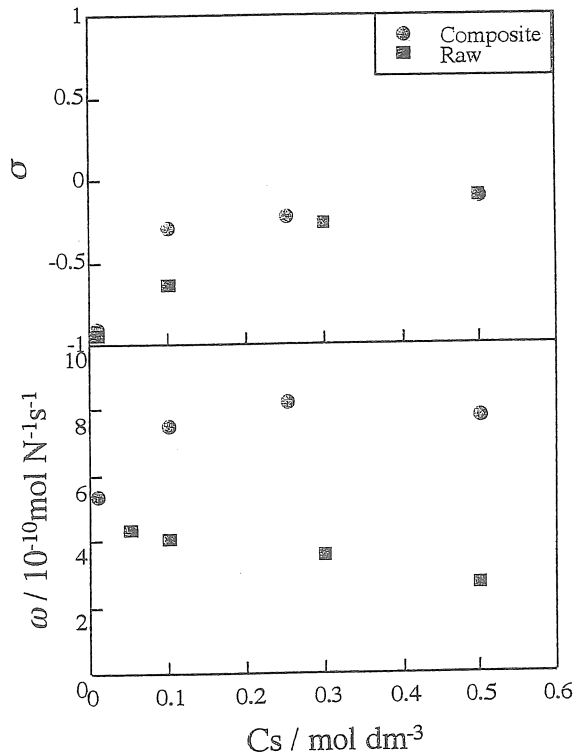


Fig.5. σ and ω vs. C_s

の値が負の大きな値となり、このことは現在の両方の膜が同じように塩をよく透過していることを表している。また塩濃度が高くなると σ の値が減少し、その結果塩透過の減少となることが考えられる。これは膜を介した両バルク中の塩濃度差が大きくなり、その結果浸透圧が増加し、浸透流に対向した塩透過が

小さくなったものと考えられる。一方、Fig.5 の下図は系 II の KCl 濃度の時間変化から求めた塩流束、 J_s に膜を介した KCl 濃度差を考慮して求めた塩透過係数、 ω を示している。ここで興味あることは両膜の塩透過係数、 ω 間に顕著な違いが見られることである。明かに原膜よりも補強体をもつ複合型モザイク荷電膜のほうがより大きな塩透過を示した。

3. 4 式

この複合型モザイク荷電膜のほうが原膜より塩透過量が大きいという結果は前節で述べた L_p の結果と全く同じ傾向である。このことから複合膜の補強体としての支持膜はイオン透過および水浸透に何ら意義ある影響を与えていないことが推量される。この推測は Table 1 における複合型膜の荷電密度および含水率が原膜より小さいことから支持される。それ故、膜の活性部分であるモザイク荷電ドメインが膜透過現象を支配していると思われる。その部分、つまり有効膜厚を考察するにはこれまで用いた式では不十分なため、その式の再検討を行う必要がある。つまりこれまで取扱ってきた式中には膜厚に関する明確な記述がないため、膜厚が膜現象に重要な影響を与える場合の考察ができない。そこで今回、この膜厚を明確に取入れた式を次のように考えた¹¹⁾。

$$J_v dx = L_p' (dP - \sigma d\Pi) \quad (1)$$

$$J_s dx = C_s (1 - \sigma) J_v dx + \omega' d\Pi \quad (2)$$

この式を膜厚、 δ に関して積分すると次式を得る。

$$J_v = L_p' / \delta (dP - \sigma d\Pi) \quad (3)$$

$$J_s = C_s (1 - \sigma) J_v + \omega' / \delta d\Pi \quad (4)$$

以前の式と比較すると¹⁻⁸⁾、次式を得る。

$$L_p' = L_p \delta \quad (5)$$

$$\omega' = \omega \delta \quad (6)$$

3. 5 膜厚の決定

(5) 式の L_p' は膜厚に依らない膜パラメーターであり、また原膜の厚み、50

μm を考慮すると原膜と複合型モザイク荷電膜の L_p の実験値から複合膜の活性層の厚みが推定される。その結果を Table 2 にまとめた。この

Table 2 L_p and Active Layer Thickness

	$L_p / 10^{-14} \text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\delta / \mu\text{m}$
Composite	19.1	18.5
Basic	7.07	50

結果を確認するためこの厚みと原膜の膜パラメーター L_p , ω を用いて複合型モザイク荷電膜の J_v と J_s を再現した結果を Fig.6(a), (b) に示した。これより複合型モザイク荷電膜の活性層のみが膜透過現象を担っており、支持膜は単に膜を補強し、物質の透過には何ら関わっていないことが明かとなった。

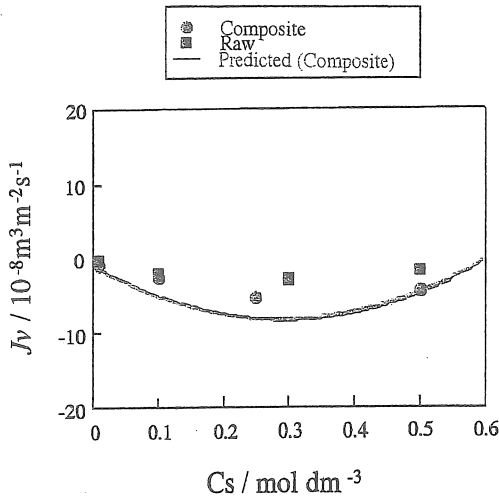


Fig.6(a). J_v vs. C_s

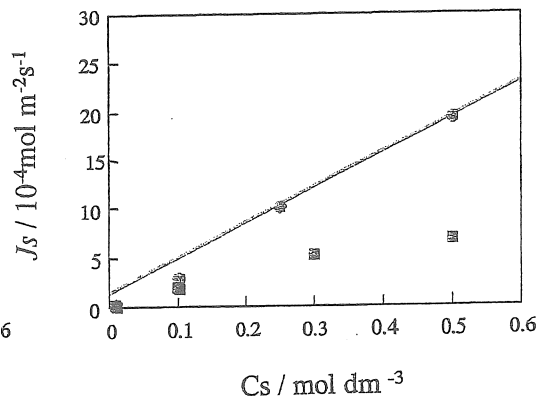


Fig.6(b). J_s vs. C_s

3. 6 膜電位

この結論を更に確かめるために、膜電位測定を行った。数種の電解質水溶液について得られた拡散電位から求めた輸率を Table 3 に与えた。例えば電解質、KCl の場合、そのカリウムイオンの輸率は原膜および複合膜ともに溶液中のイオン輸率とほぼ同じ値を示している。このことは現在の二種類の膜がともに両カチオンおよびアニオンを同時に透過し、即ち、塩の透過が速やかに起こっていることを意味している。

Table 3 Transport Numbers

t^+	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
Composite	0.35	0.42	0.52	0.54
Basic	0.49	0.45	0.55	0.56
Ref. Value*	0.32	0.39	0.49	—

* Literature values in 0.05 M aqueous electrolyte solution

4. 結論

複合モザイク荷電膜について水および塩の透過実験を行い、昨年報告したモザイク荷電膜（原膜）と比較検討した結果、 σ に関してはほぼ同じ値が得られたことから溶媒である水透過に対する相対的塩透過機能は同じ性能を示すことが明かとなった。一方、 L_p 、 ω に関してはその値が大きく異なったが、複合膜の活性層の厚みを考慮することにより原膜と複合膜の水および塩透過機能は同じであることが分かった。更にこの結果から、複合膜の補強体としての支持膜は透過現象に何ら影響を与えないことが分かった。これらの結論を更に確認するため膜電位測定を行い、その結果からもこの複合膜の優先的塩透過機能が支持された。

5. 今後の課題

これまでにモザイク荷電膜が塩の優先的透過機能をもつことを明かにし、またその補強体を支持膜として複合させた膜も同じ機能を示すことを明かにしてきた。今後、この複合モザイク荷電膜は機械的圧力にも耐えられるかを検証するために、実際にその圧透析実験を行っていく必要が課題として残っている。更にこの膜の他の分野での利用、例えば、超純水製造として最近話題となっている電気再生式脱イオン装置の隔膜としての利用などの検討は興味あるものと考えている。

6. 文献

1. 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.
2. Akira Yamauchi, Junko Tateyama, and et.al., Charged mosaic membrane prepared from microsphere gel and its characterization, *J.Memb.Sci.*, 173 (2000) 275-280.
3. Takashi Fukuda and Akira Yamauchi, Transport Behavior of Amino Acid across Charged Mosaic Membrane, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 73(2000)2729-2732.
4. 福田高士、山内昭、非電解質存在下での荷電モザイク膜を介した電解質輸送、*日本海水学会誌* 56(2002)41-46.
5. 山内昭、荷電モザイク膜に関する最近の研究動向、*日本海水学会誌* 56(2002)128-134.
6. 山内昭、正・負荷電基をもつ複合膜を介したイオン透過膜、24(1999)85-91.
7. 山内昭、膜内荷電形態と輸送特性—モザイク荷電膜について—
日本海水学会誌 53(1999)320-327.
8. Akira.YAMAUCHI and Takashi FUKUDA, Material Transport through Charged Mosaic Membrane, *the Annals, New York Academy of Science*, in Press.
9. 公開特許公報 10-87855(1998)
10. 杉戸善文、第17回荷電膜コロキウム報告 *日本海水学会* (1999)
11. A.Katchalsky and P.F.Curran
"Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics" *Harvard Univ Press* (1965)

Study on Estimation of Charged Mosaic Membrane Performance

Akira YAMAUCHI, Kazuo NOMURA and Shigemi NAGADOME*

Graduate School of Science, Kyushu University

*Faculty of Science, Fukuoka University

Summary

Our goal is to establish a novel separation 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. For the potential application, the charged mosaic membrane should be reinforced with support membrane. In this study the transport characteristics across the composite membrane with reinforcement were investigated extensively and compared with the previous studies, which were examined with the membrane without reinforcement.

Membrane: Composite charged mosaic membranes obtained by casting the mixed solution of cationic microsphere gel(4VP/DVB) and anionic microsphere gel(SSNa/DVB) on the support membrane were supplied from Dainichi-Seika Color & Chemicals Mft Co. 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 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.

From the obtained volume flux, J_v and salt flux, J_s three important membrane parameters were deduced. As a result, the charged mosaic membranes with and without reinforcement exhibited the identical membrane performance.