

発表番号 17

## モザイク荷電膜を介した水、電解質、非電解質の物質輸送

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）

荷電モザイク膜はカチオン性、アニオン性のドメインが並列に配置され、非電解質は透過速度が非常に遅く、濃度差、圧力差などの駆動力の下、低分子量の電解質を優先的に透過させる性質を持つ。このことは、電解質/非電解質の分離膜として優れた機能を持つことを意味している。更に濃度勾配下での電解質の拡散が速やかであり、この膜が溶質/溶媒分離にも有望であることになる。実際に膜による塩濃縮や海水淡水化において、膜を介して大量の溶媒を移動させるより、少量の溶質を移動させて目的を達成させるほうが原理的に有利である。我々はこの新たに開発された荷電モザイク膜を用い、基礎的な立場から電解質透過や溶媒である水透過に関する膜パラメータの評価を行ってきた。即ち、荷電モザイク膜を介して一方に KCl、もう一方に水を加えた系での流束を見たとき、水側への溶媒の移動、そして溶質の水側への大きな拡散が観測され、荷電モザイク膜の優れた塩透過性が示された。これまでに荷電モザイク膜を介して、膜透過速度の非常に遅い非電解質を加えた系での研究が行われていないために今回非電解質存在下での電解質と溶媒である水の膜透過を、二種類の系で詳しく観測することにした。一つは KCl/水系、もう一つは一方に KCl、もう一方にスクロースを加えた系で、両相の溶質の当量濃度を等しくし、みかけ上両相間に浸透圧が発生しない系を設定した。この状況を基準となる KCl/水系を含めて模式的に Fig.1 に示した。この系の体積流束、塩流束を測定し、KCl/水系と比較、検討を試みた。

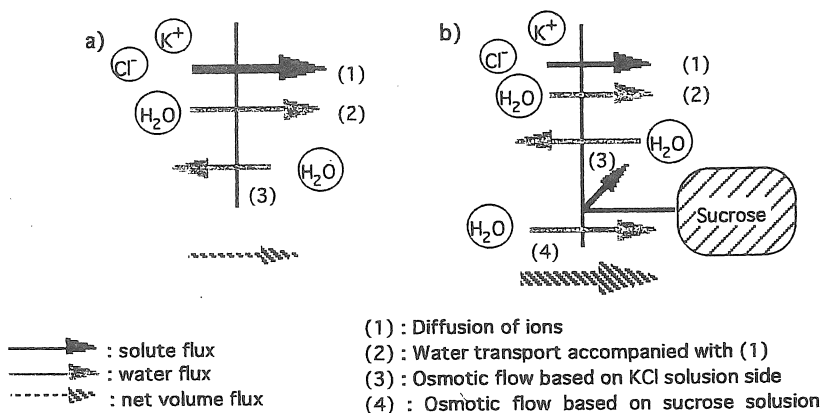


Fig.1 Schematic models of volume fluxes and solute fluxes in 3 different systems.



15

助成番号 0215

## モザイク荷電膜を介した水、電解質、非電解質の物質輸送

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

荷電モザイク膜は膜内にカチオン性、アニオン性のドメインが並列に配置され、非電解質は透過速度が非常に遅く、濃度差、圧力差などの駆動力のもと、低分子量の電解質を優先的に透過させる性質をもつ。このことは電解質/非電解質の分離膜として優れた機能をもつことを意味している。更に濃度勾配下での電解質の拡散が速やかであり、この膜が溶質/溶媒分離にも適していると思われる。実際に膜による塩濃縮や海水淡水化において、膜を介して大量の溶媒を移動させるより少量の溶質を移動させて目的を達成させるほうが原理的に有利である<sup>1, 2)</sup>。このような観点から大変興味ある荷電モザイク膜は、K.Sollnerが陽イオン、陰イオン交換成分を並列に配置した荷電モザイク膜の圧透析現象を予測し<sup>3)</sup>、O.Kedem&A.Katchalskyが非平衡熱力学に基づく線形現象論方程式による解析を行い、塩流束に伴う環電流の存在を予測した<sup>4)</sup>。その後、圧透析に関する研究のための膜が様々な方法で調整されてきたが<sup>5, 6)</sup>、最近、陽イオン性、陰イオン性のマイクロゲルのキャスト法による荷電モザイク膜作成法が開発された。これは内部架橋された球状マイクロゲルの特性である等方連続性を利用し成膜されたもので、工業的に利用できる大面積かつ大量の荷電モザイク膜の提供の可能性を示した<sup>7)</sup>。我々はこの新たに開発された荷電モザイク膜を用い、基礎的な立場から電解質透過や溶媒である水透過に関する膜パラメータの評価を行ってきた。即ち、荷電モザイク膜を介して一方にKCl、もう一方に水を加えた系での流束を見たとき、水側への溶媒の移動、そして溶質の水側への大きな拡散が観測され、荷電モザイク膜の優れた塩透過性が示された<sup>8-10)</sup>。

これまでに荷電モザイク膜を介して、膜透過速度の非常に遅い非電解質を加えた系での詳細な研究が見当たらないため本研究では非電解質存在下での電解質と溶媒である水の膜透過を少し詳しく観測することにした<sup>11, 12)</sup>。一方にKCl、もう一方にスクロースを加えた系、両相の溶質の当量濃度を等しくし、みかけ上両相間に浸透圧が発生しない系を設定した。その系の体積流束、塩流束を測定し、更に膜の溶媒、溶質透過性を示す反射係数を求め、KCl/水系と比較、検討を試みた。

## 2. 研究方法

## 2. 1 膜と装置

膜は大日精化工業によって開発された荷電モザイク膜を用いた<sup>7)</sup>。装置は以前報告されたものと同じで、2つのガラスセルからなっていて、その間に荷電モザイク膜をはさみ、その周囲には測定中温度を一定に保ために恒温水を流せるような二重構造になっている。膜の両側には溶液の漏れがないように半径1 cmの穴をあけたシリコンシートを挟み込んで固定した。

## 2. 2系の設定

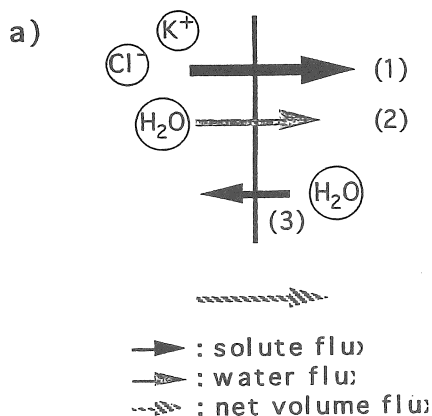
膜を介したガラスセルの両側にKClおよびスクロース溶液をおいた次のような2つの系を設定した。

KCl | 荷電モザイク膜 | 水

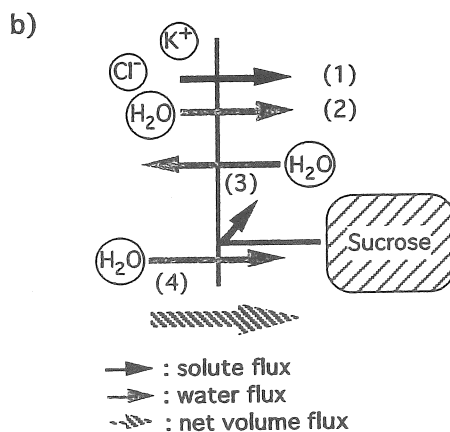
a

KCl | 荷電モザイク膜 | KCl + スクロース

b



(1) : Diffusion of ions, (2) : Water transport accompanied with (1), (3) : Osmotic flow to KCl solution side



(1) : Diffusion of ions, (2) : Water transport accompanied with (1), (3) : Osmotic flow to KCl solution side, (4) : Osmotic flow to sucrose solution side

Fig.1.a The schematic model for solute and solvent permeations in KCl/water system.

Fig.1.b The schematic model for solute and solvent permeations in KCl/sucrose system.

Fig.1 にそれらを模式的に示した。系aでは片方にKCl、もう一方に水のみを置いたものである。系b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。

### 2. 3 体積流束

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. 4 塩流束

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。

## 3. 現象論方程式

KCl / 水の系では、実用的現象論方程式から体積流束、塩流束はそれぞれ、

$$J_v = \sigma L_p \Delta \Pi_s = \Delta V / A \quad (1)$$

$$J_s = \omega \Delta \Pi_s = \Delta m / A \quad (2)$$

で与えられる。ここで $\Delta V$ と $\Delta m$ はそれぞれ単位時間当たりの体積変化とモル数の変化量であり、 $A$ は有効膜面積である。そして膜がどの程度溶質の透過を妨げるかを示す反射係数は、

$$\sigma_s = J_v / L_p \Delta \Pi_s \quad (3)$$

で表わされる。KCl/水の系では体積流束は機械的(物理的)圧力差を0とし、塩流束は体積流束 $J_v = 0$ の条件で求めた。

KCl/スクロースの系では、非電解質の存在により、体積流束は、

$$J_v = L_p(\sigma_s \Delta \Pi_s - \sigma_i \Delta \Pi_i) = \Delta V / A \quad (4)$$

となり、反射係数は、

$$\sigma_s = J_v / L_p \Delta \Pi_s + \sigma_i \Delta \Pi_i / \Delta \Pi_s \quad (5)$$

となる。しかし本実験では常に $\Delta \Pi_i = \Delta \Pi_s$ かつ $\sigma_i = 1$ が成り立つように設定されているので結局、

$$\sigma_s = J_v / L_p \Delta \Pi_s + 1 \quad (6)$$

となる。同様にして塩流束は、

$$J_s = C_s(1 - \sigma_s) J_v + \omega \Delta \Pi_s = \Delta m / A \quad (7)$$

ここで、 $\Delta \Pi$ 浸透圧差、 $s$ は電解質、 $i$ は非電解質、 $C$ は電解質濃度であり、 $L_p$ は水透過係数で、依然の研究で得られた $7.07 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を用いた。またここで用いた有効膜面積、 $A$ は $3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ である。

#### 4. 結果と考察

Fig.2aにKCl溶液の溶媒移動体積の時間変化を示した。移動した体積は行った実験時間内で直線的となり、

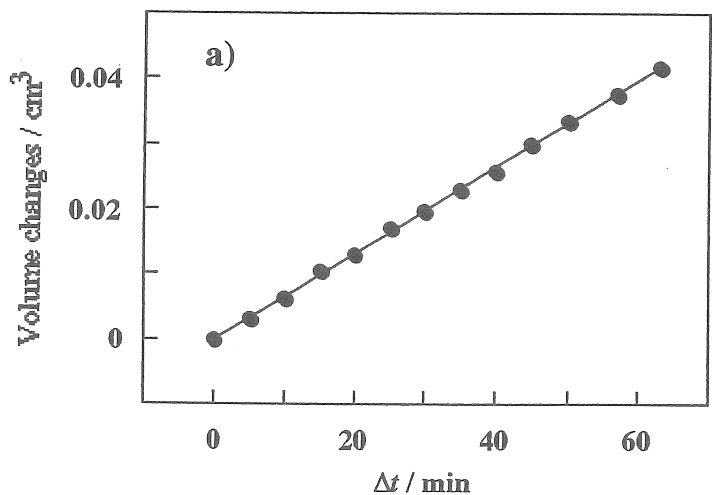


Fig.2.a The volume changes with time in 0.05M KCl/0.1M sucrose system.

これを定常状態とみなした。この直線の勾配を溶媒の単位時間当たりの移動体積、 $\Delta V$ とし、これに膜面積を考慮して体積流束( $J_v$ )を求めた。ここでスクロースはこの膜に対して透過速度が非常に遅いため、スクロースに対する反射係数、 $\sigma_s$ は1とした<sup>7,8)</sup>。Fig.2bに膜を透過した電解質量の時間変化を示した。このモル数の変化は実験2.3で述べた方法で求めた。膜を透過したKClのモル数の変化は時間に対して直線的

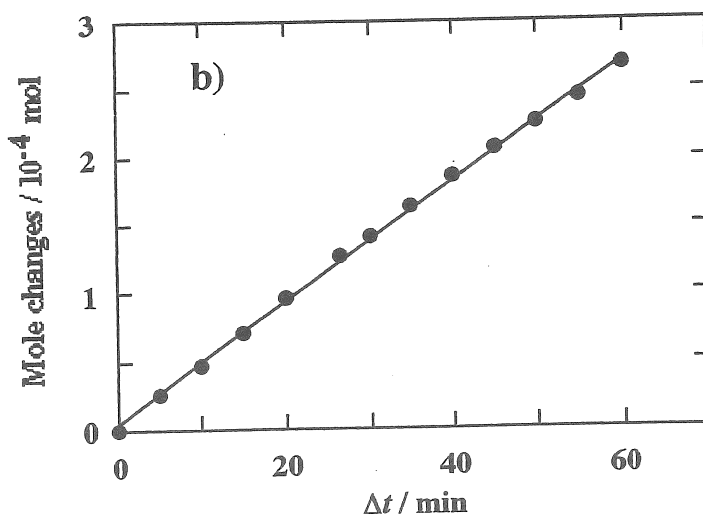


Fig.2.b The mole changes with time in 0.3M KCl/ 0.6M sucrose system.

になり、これを定常状態とみなし、直線の勾配を膜を透過した溶質の単位時間当たりのモル数の変化、 $\Delta m$ とし、膜面積を考慮して塩流束( $J_s$ )を求めた。

Fig.3とFig.4にそれぞれKCl/水およびKCl/スクロース系の体積流束と塩流束を示した。黒丸と白丸はそれぞれ、各KCl濃度における体積流束と塩流束である。Fig.3のKCl/水系の体積流束は、KCl濃度が0.3Mのときに最大値を示す曲線を示した。この結果は濃度の増大に伴い溶質の拡散が増大するが、同時にKCl濃度の増大と共に水側からKCl側への浸透流も増大し、溶質側からの水の移動がこの付近を境に浸透流に抑えられたものと考えられる。つまり、KClの水を伴った透過とKCl側への水の浸透の差が観測されたことになる。Fig.4のKCl/スクロース系ではKCl濃度の増大とともに体積流束は増大した。この系では両相の溶質、イオンの数を常に等しくおいているので、KCl側、スクロース側へのそれぞれの浸透流の大きさは計算上等しくなり、打ち消される。よってこの体積流束はKClの拡散に伴った溶媒の透過が起こ

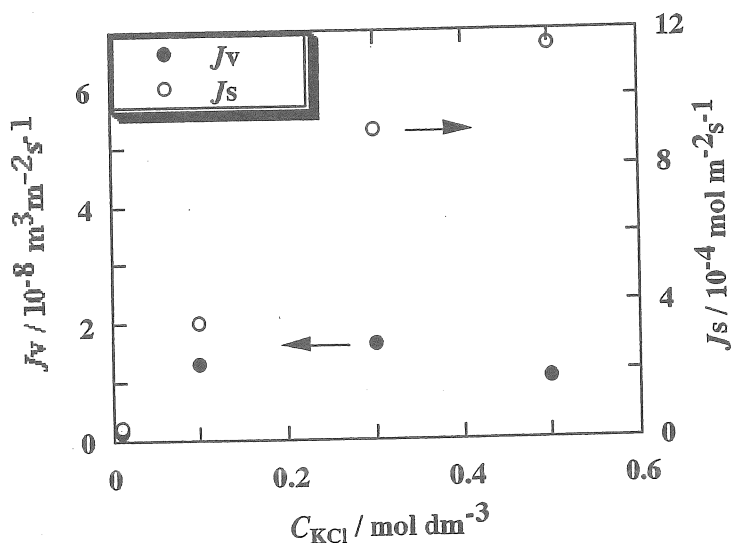


Fig.3  $J_v$  and  $J_s$  in KCl / water system.

り、KCl の濃度増加に伴った水透過量の増加が観測されたものと思われる。通常、膜を介した体積流束は、溶質自身の体積変化量はずかかなので無視される。しかもこの系では両相の浸透圧を等しく置いているので、その浸透流による体積変化はないと考えられる。ところが KCl 濃度差による KCl の拡散が起こり、その際イオンに水和した水分子が膜中を移動し、その結果この系での体積流束が KCl 濃度の増大に伴って増加したものと考えられる。この考えは KCl 側とスクロース側への水の浸透流が互いに打ち消し合っているという前提に基づいている。上の仮定が成り立つとすれば KCl/スクロース系の体積流束の値は、KCl/水系と水/スクロース系のそれぞれにおいて得られた体積流束の和となるはずである。この推測を検証するため、それぞれ独立に求めた KCl/水系と水/スクロース系の体積流束を Fig.5 に示した。Fig.5 中の実線は上に述べた 2 つの独立な系の実測値を加え合わせた結果

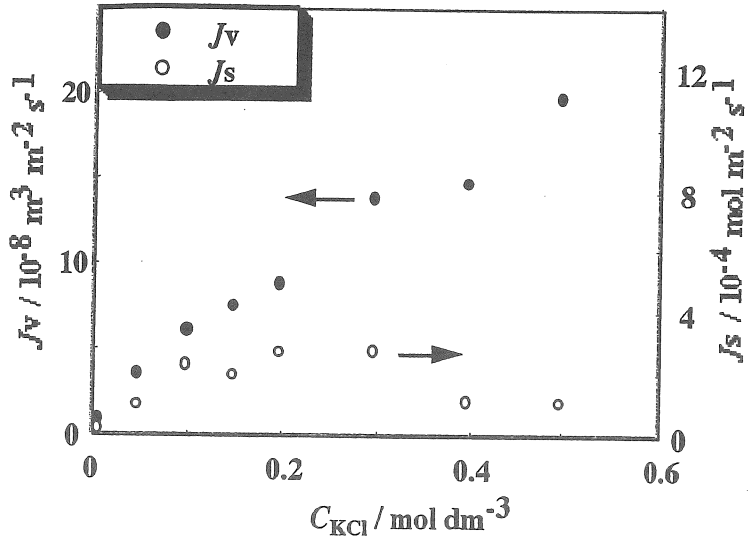


Fig.4  $J_v$  and  $J_s$  in KCl / sucrose system.

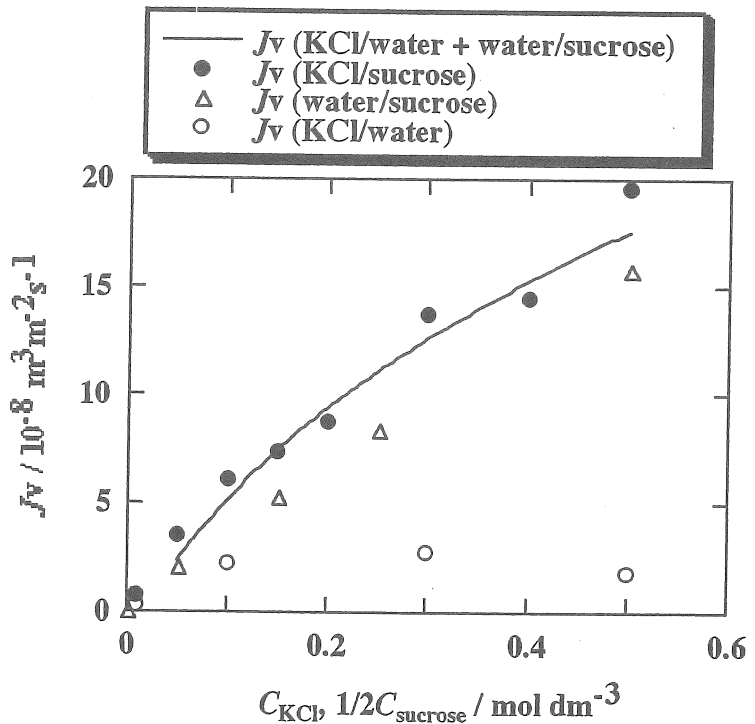


Fig.5 Volume fluxes calculated (—) and measured (●) in KCl/sucrose system, volume flux (○) in KCl/water, and volume flux (△) in sucrose/water system.

であるが、KCl/スクロース系の実測値とよい一致を示した。しかしこの系の体積流束、 $J_v$ はKClに水和した水の移動量以外に他にも原因が考えられる。その一つは設定当量濃度を両相で等しくおいても、KClおよびスクロース溶液の活量係数にかなりの違いがみられる<sup>11)</sup>。この差に基づく浸透圧差が考えられるが、実際に計算してみるとほとんど系の体積流束に影響しないことが分かった。もう一つの原因としてKCl拡散によって膜両側の浸透平衡が大きくなり、その差を補償するためスクロース側への水移動が起こると考えられる。現在のところ水和水とこの浸透平衡を補償するための水移動の2つがこの体積流束に寄与しているものと考えている。

Fig.3とFig.4に示した塩流束についてはKCl/水系の場合、KCl濃度の増大に伴

い、水側へのKClの拡散が増大した。KCl/スクロース系では、上に述べた理由により、大量の水がスクロース側へ流入することにより、KCl濃度が希釈され、KCl/水系の塩流束に比べると塩透過性は低くなったものと考えられる。この結果については更なる実験的

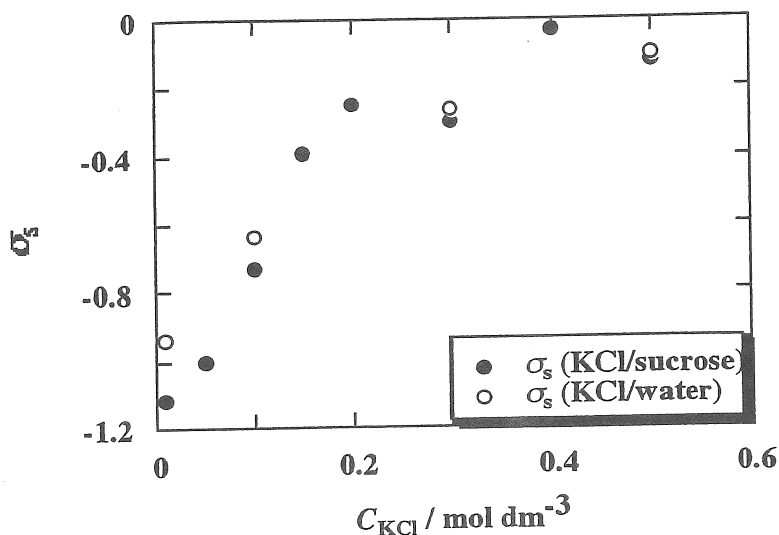


Fig.6 The reflection coefficient ( $\sigma_s$ ) vs. molarities of KCl (C) in KCl/sucrose (●) and KCl/water (○) system, respectively.

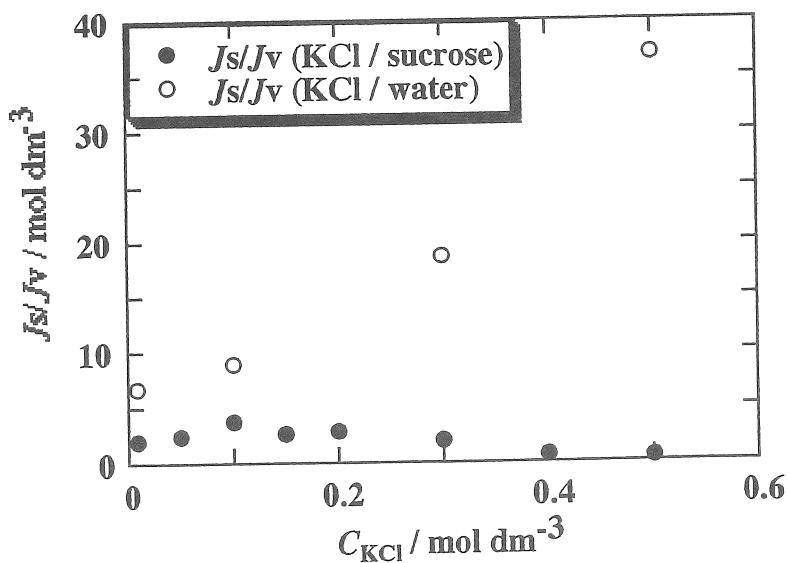


Fig.7  $J_s/J_v$  in the system of KCl / sucrose (●) and KCl / water (○) system, respectively.



検討が必要であろう。

両 KCl/水および KCl/スクロース系の流束から、前述の式を用いて反射係数を求め、Fig.6 に示した。反射係数、 $\sigma$  は溶質と溶媒の移動速度を表す膜パラメータで、理想的な半透性膜を介した場合、溶質の透過速度が0のとき  $\sigma=1$  になり、荷電モザイク膜を介した場合、溶質の透過が溶媒の透過速度よりも大きいとき  $\sigma<0$  の値をとる。ここではいずれの系も反射係数は観測した全てのKCl濃度範囲で負の値が見られ、溶質が優先的に透過していることが分かる。特に低濃度側で大きな塩透過性を示し、二つの系の間での  $\sigma$  の差は認められなかった。KCl/スクロース系ではスクロースを加えたことにより KCl 溶液側への浸透流を打ち消し、KCl に伴って移動する溶媒の体積流束が観測されたが、溶質/溶媒間の相互作用という観点からはその透過挙動に関して KCl/水系とほぼ同じと考えられる。つまり膜内を透過する溶質と溶媒に関して、実際に透過する量は両相の状態で決定されるが、膜内を移動する溶質の速度の比は膜自身もつ性質（膜パラメータ）によって決まるため両系、KCl/水と KCl/スクロース、で同じ反射係数が得られたものと考えられる。

塩流束と体積流束の比 ( $J_s/J_v$ ) を KCl 溶液の濃度に対して表した結果を Fig.7 に示した。それぞれ白丸は KCl/水系、黒丸は KCl/スクロース系の体積流束と塩流束の比を表す。この比は濃度の単位になり、水あるいはスクロース溶液側に透過した KCl 溶液の濃度を表している。塩流束は KCl/水系で大きく観測され、体積流束は KCl/スクロース系で大きく観測されたため、KCl/水系における比が KCl/スクロース系における比を全ての濃度範囲で上回った。つまり膜を介して電解質と非電解質を分けた KCl/スクロース系では、スクロース溶液側に透過してくる溶液濃度は低くなった。このことからイオン数が等しくなるように加えたスクロース溶液側に KCl の拡散が起こると浸透平衡が壊れ、これを補償するためにはスクロース溶液側への大きな水の浸透が必要となる。結果として KCl/水系に比べ、荷電モザイク膜の脱塩効果が弱まることが明らかになった。

## 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。更に電解質・非電解質を含んだ系における各溶媒と溶質のモザイク荷電膜中の透過挙動を調べてきた。今後、この複合モザイク荷電膜が機械的圧力にも耐えられることを検証するために、実際にその圧透析実験を行っていくことが課題として残っている。現在この圧透析の予備実験を行っている段階である。この結果については近い将来、論文として報告する予定である。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正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 吉田章一郎, “イオン交換膜の工業的応用 4. ピエゾダイアリシス (圧透析)”  
日本海水学会 電気透析および膜分離技術研究会編 (1986)
- 2 山内昭, “海水の有効利用における機能性荷電膜の役割とその展望”, 日本海水学会誌、投稿中
- 3 K.Sollner, *Biochem. Z.* **244**, 370 (1932)
- 4 O. Kedem and A. Katchalsky, “Permeability of Composite Membranes, Part 2-Parallel Elements”, *Trans. Faraday Soc.* **59**, (1962), pp1931-1940.
- 5 J.N.Weinstein and S.R.Caplan, “Charge-Mosaic Membranes : Enhanced Permeability and Negative Osmosis with a Symmetrical Salt.” *Science*, vol. **161**, 5 July 1968.
- 6 五十野善信, 藤本輝雄, 表面, **20** (6), 330 (1982)
- 7 公開特許公報 10-87855
- 8 T.Fukuda and A.Yamauchi, “Transport behavior of amino acid across charged mosaic membrane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, pp. 2729-2739 (2000).
- 9 A.Yamauchi, J.Tateyama, B.Etoh, M.Takizawa, Y.sugito, amd S.Do, 帯harged mosaic membrane prepared from microsphere gel and its characterisation.  
□ *J. Memb. Sci.*, **173**, 275 (2000)
- 1 0 Akira YAMAUCHI and Takashi FUKUDA, “Material Transport through charged Mosaic Membrane”, *Annals New York Academy of Science*, **984**, 256-266(2003)
- 1 1 A.Katchalsky and P.F.Curran, 非onequilibrium Thermodynamics in Biophysics  
□ Harvard Univ. Press (1965)
- 1 2 N. Lakshminarayanaiah, 摘 quations of Membrane Biophysics □ Academic press, Inc, (1984)
- 1 3 化学便覧 基礎編Ⅱ 改定四版 日本化学会 (1993)

## Material transports such as water, electrolyte and non-electrolyte through the charged mosaic membrane

Akira YAMAUCHI, Kazuo NOMURA and Shigemi NAGADOME\*

Graduate School of Science, Kyushu University

\*Faculty of Science, Fukuoka University

### Summary

Recently composite charged membranes with unique membrane characteristics such as charged mosaic membrane have been produced and the membrane properties or membrane characteristics have been discussed as compared with ordinary charged membranes. The charged mosaic membrane is well known as the membrane containing two different charges within the matrix. The two kinds of charges, anion and cation exchange groups, are arranged parallel to each other in the membrane and the array of charged groups links continuously from one membrane surface to the other surface.

At previous study, it was indicated that the charged mosaic membrane and the composite membrane with support could preferentially transfer the electrolytes more than the solvent, water (negative  $\sigma$ ). In this study, a material transport across such charged mosaic membranes was investigated under different experimental conditions. Firstly KCl / water system was prepared for reference. On the other hand KCl was added in one phase and sucrose was added in other phase across the membrane (KCl/sucrose system). The solute concentrations in both phases were kept at same equivalent concentration to cancel apparently the osmotic flow each other. The volume fluxes and the solute fluxes on these systems were measured and the results were compared with KCl / water system.

As a result, volume fluxes in both KCl / water and KCl / sucrose systems indicated negative values. Although in KCl / sucrose system, the osmotic pressure was equivalent in both phase, negative volume fluxes were caused by KCl diffusion. Solute fluxes in KCl / water was increased with KCl concentration, but in KCl / sucrose system, the solute fluxes were very low compared with other two systems.

Volume fluxes getting rid off the influence of permeation by sucrose were almost similar behaviors in each system. Hence it was elucidated that water transport driven by only KCl diffusion has no difference in each system and is independent of permeation by non-electrolyte.