

モザイク荷電膜を用いた価数選択分離プロセスの開発

比嘉 充^{1,2)}, 遠藤 宣隆^{1,2)}, 垣花 百合子^{1,2)}

山口大学大学院創成科学研究科¹⁾, 山口大学ブルーエネルギーセンター (BEST)²⁾

概要 現在, 海水淡水化技術として逆浸透 (Reverse osmosis: RO) 膜を用いた圧透析法が広く実用化されている。一方, 同じ圧透析により淡水化が可能な膜としてモザイク荷電 (Charged mosaic: CM) 膜がある。CM 膜は負荷電層 (N 層) 正荷電層 (P 層) が膜厚方向に対して並列に配列し, 膜両面をそれぞれのイオン交換領域が貫通している構造を有している。このような構造により CM 膜は電解質選択透過性を有することから低塩濃度における淡水化が期待されている。

また, これまで 1 価イオン選択性を有するイオン交換膜を用いた電気透析において, 多価多成分イオン系における特定イオンの分離回収の研究が行われているが, CM 膜は陽イオン交換膜や陰イオン交換膜と異なり, N 層と P 層の存在比を任意に変えることでイオンの価数選択性が容易に制御できることが期待される。

以前から多くの CM 膜の作製法が提案されており, ポリマーブレンド法, 積層法, ミクロ球状ゲル法, ミクロ相分離法など多くの手法により CM 膜の作製に関する報告が行われてきた。しかしこれらの CM 膜は P 層と N 層の接合強度が低く, 圧力を加えるとこの接合部分から水が漏れ出る結果となり, これまで圧透析に耐えられる CM 膜の報告はない。そこで本研究では重イオン飛跡グラフト重合法により圧透析に耐える機械的強度を有する CM 膜を作製し, この膜を用いた圧透析による脱塩の実証を行った。

また荷電構造の異なる 3 種類の CM 膜を作製し, 陽イオンと陰イオンの価数がそれぞれ 1 価 (1-1 型電解質), 陽イオンが 2 価で陰イオンが 1 価 (2-1 型電解質), 及び陽イオンが 1 価で陰イオンが 2 価 (1-2 型電解質) の 3 種類の価数ペアを有する 4 種類の電解質溶液を使用した拡散透析での電解質流束を測定することで CM 膜の膜荷電構造と電解質選択性との関係を検討した。

重イオン飛跡グラフト重合で作製した CM 膜は高い機械的強度を有し, 初期濃度 500 [ppm] の NaCl 溶液を入れた圧透析実験において 0.4 [MPa] の圧力を印加することで高压側の塩濃度が低下し, 同時に低压側の塩濃度が増加する結果が得られた。これより RO 膜法とは異なる脱塩機構で脱塩が可能であることが示された。

また N 層と P 層のイオン交換容量 (IEC) の比で定義した λ が異なる 3 種類の CM 膜, CM-1 ($\lambda=0.69$), CM-2 ($\lambda=1.3$), CM-3 ($\lambda=1.9$) を作製し, 種々電解質 (1-1 型電解質: NaCl-KCl, 2-1 型電解質: CaCl₂-NaCl or KCl, 1-2 型電解質: NaCl or KCl-Na₂SO₄) を使用した拡散透析系における電解質透過性と膜荷電構造との関係を調べた。その結果, CM-1 は CM-3 と比較して 1-2 型電解質の流束が約 2 倍となり, 反対に CM-3 は CM-1 よりも高い 2-1 型電解質選択性を示した。これらの結果から重イオン飛跡グラフト法で作製した CM 膜は圧透析による脱塩プロセスや, 特定価数の電解質の高選択的な分離が可能であることから医薬品原料の精製分離などへの応用が期待される。

1. 研究目的

1. 1. 逆浸透 (RO) 膜とモザイク荷電 (CM) 膜の淡水化の原理

現在, 海水淡水化技術として主に応用されている方法に逆浸透 (Reverse osmosis: RO) 膜法がある。これは **Fig.1(a)** に示すように水分子を選択的に透過させる半透膜の 1 種

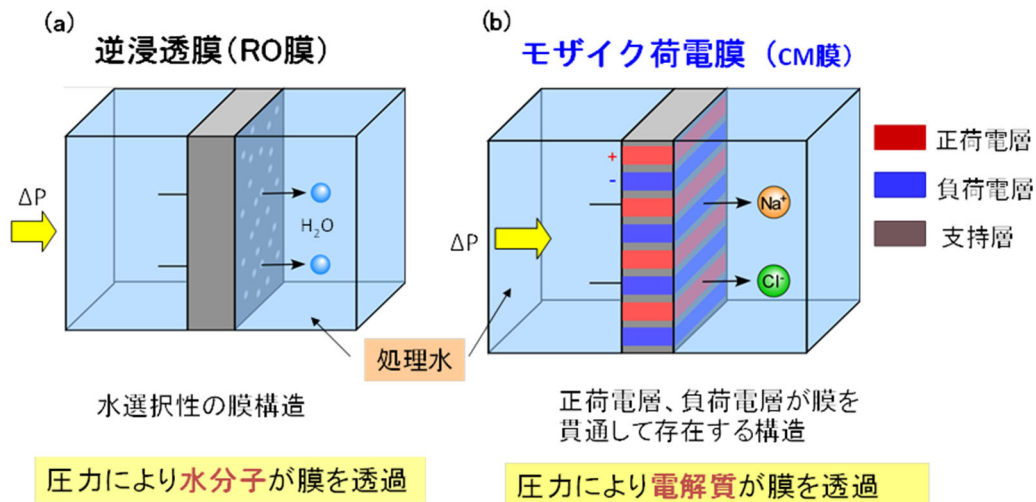


Fig. 1. Membrane structure of (a) reverse osmosis (RO) membrane, and (b) charged mosaic (CM) membrane, and concept of desalination process using these membranes.

である RO 膜に海水などの塩水を供給して、塩水側に浸透圧以上の圧力を印加して水分子を選択的に透過させることで透過側(低圧側)において淡水を得る技術である。一方、同じ圧透析により淡水化が可能な膜としてモザイク荷電(Charged mosaic)膜がある。これは Fig. 1 (b)に示すように、負荷電層(N 層)正荷電層(P 層)が膜厚方向に対して並列に配列し、膜両面をそれぞれのイオン交換領域が貫通している構造を有している。このような構造により陽イオンは N 層を、陰イオンは P 層を同時に透過することが可能であり、Donnan 平衡によりこれらのイオン交換層の対イオン濃度は外部溶液よりも非常に高くなるため、非電解質に対して電解質を選択的に透過させることが可能である。CM 膜においても水分子の透過性は電解質よりも高いが、海水中(35,000 ppm NaCl 相当)の水分子は電解質よりも約 100 倍多く存在し、例えば 1,000 ppm NaCl 相当のかん水(低濃度塩水)中において水分子は電解質よりも約 3,000 倍以上多く存在する。CM 膜を用いた淡水化法では RO 膜と異なり、圧力により電解質が低圧側に移動することで、高圧側の溶液が脱塩される。そのため CM 膜が水流束よりも 3,000 分の 1 以上の電解質流束を有することで圧透析によりかん水の脱塩が可能となる。これが CM 膜を用いた脱塩の原理であり、CM 膜は低塩濃度における淡水化が期待されている¹⁻⁵⁾。

1. 2. CM 膜の荷電構造と電解質選択透過性

圧力差や濃度差を駆動力として CM 膜中を電解質が透過するときを生じる循環電流とその等価回路を Fig. 2 に示

す。この図に示すように陽イオンと陰イオンがそれぞれ N 層と P 層を透過するとき、原水側と透過水側の溶液を含めた領域で循環電流が流れる。この循環電流の大きさは原水側、透過水側、P 層、N 層のそれぞれの抵抗(R_I , R_{II} , R_a , R_c)の合計値の逆数に比例し、循環電流が大きいほど電解質流束が高くなるため、高電解質選択性を有する CM 膜は(a)2 つの荷電層における高い荷電密度、(b)低膜厚、(c)P 層と N 層の層間隔が小さいことが求められる。

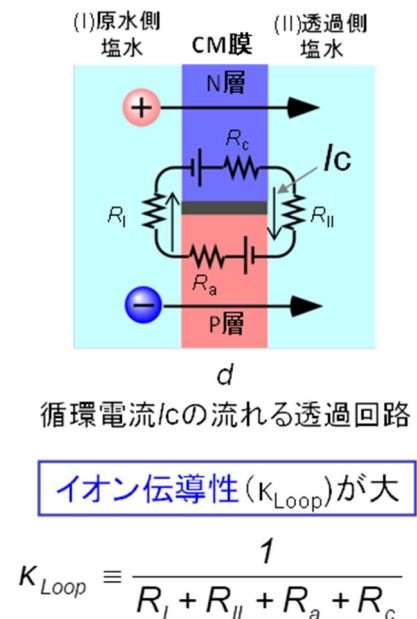


Fig. 2. Circulating current and equivalent circuit in a piezo dialysis system with a charged mosaic membrane.

一方, Donnan 平衡で予測されるように 1 価の対イオンより多価の対イオンが多く荷電膜に分配されるので同じ移動度のイオンにおいて, 多価イオンが 1 価イオンよりも透過性が高くなる。そのため CM 膜は陽イオン交換膜 (CEM) や陰イオン交換膜 (AEM), および RO 膜とは異なったイオン選択透過性を有する。これまで 1 価イオン選択性を有するイオン交換膜を用いた電気透析や荷電性 NF 膜を有するシステムにおいて, 海中の有用金属の回収, 廃液中の有害イオンの除去, 医薬原料や食品での有用成分の分離などの研究が行われているが, CM 膜は CEM や AEM と異なり, N 層と P 層の存在比を任意に変えることが出来るため, イオンの価数選択性が容易に制御できることが期待される。

1. 3. これまでの CM 膜の作製方法とその問題点

これまでに CM 膜の作製方法には高分子カチオンと高分子アニオンの混合溶液をキャストや支持体上にコーティングすることにより製膜するポリマーブレンド法⁶⁻¹⁰⁾, 同じ母材から作製した CEM と AEM を交互に積層して貼り合わせた後に, 張り合わせ面とは垂直の方向に薄膜状に切断して作製する積層法¹¹⁾, ストライプ状のマスクを移動させて P 層, N 層を形成するレーザーグラフト重合法^{12,13)}, 陽イオン交換基と陰イオン交換基を有する 2 種類のマイクロ球状ゲルを PVC などの絶縁性母材中に分散させるマイクロ球状ゲル法¹⁴⁻¹⁶⁾, 5 元ブロック共重合体をフィルム状に成型し, その後荷電基導入と架橋を行うマイクロ相分離法¹⁷⁻²⁰⁾などが報告されている。しかしこれらの膜は大面積化が困難であり, 特に圧透析に耐える機械的強度を持たないなどの問題点を有する。これまで我々は量子科学技術研究開発機構と共同で重イオン飛跡グラフト重合により CEM を作製している²¹⁾。この重イオンビームと, プラズマ, 電子線や γ 線の照射によるグラフト重合の違いは, プラズマ重合では材料 (母材) の表面近傍にラジカルが生成されるためグラフト鎖が材料表面に限定して存在する。そのためプラズマ重合は主に表面改質などに利用される。また電子線や γ 線は母材の内部に均一にラジカルが生成するため, グラフト鎖が母材内に均一に存在する。そのために母材に均一にイオン交換基などの官能基を導入することに応用されている。一方, 重イオンビームを母材に照射すると, その飛跡にラジカルが生成される。そのラジカルを用いてグラフト重合を行うことで母材とは異なる機能を有する直径が数十 nm

の直線状の領域を母材内に形成することが出来る。この重イオン飛跡グラフト重合の特徴を利用すると Fig. 3 に示すように AEM を母材として, この母材の中に数十 nm の直線状の N 層を AEM 内に形成させることで高性能な CM 膜を作製することが期待される。この場合, Fig. 3 に示すように P 層内に共有結合により N 層が形成されるため, 従来の CM 膜と異なり, P-N 層の接合部は非常に高い機械的強度を有すると考えられる^{22,23)}。

1. 4. 本研究の目的

本研究ではこれまでの研究を基に重イオン飛跡グラフト重合により圧透析に耐える機械的強度を有する荷電構造の異なる 3 種類の CM 膜を作製し, この膜を用いた圧透析による脱塩の実証と, また陽イオンと陰イオンの価数がそれぞれ 1 価 (1-1 型電解質), 陽イオンが 2 価で陰イオンが 1 価 (2-1 型電解質), 及び陽イオンが 1 価で陰イオンが 2 価 (1-2 型電解質) の 3 種類の価数ペアを有する 4 種類の電解質溶液を使用した拡散透析での電解質流速を測定することで CM 膜の膜荷電構造と電解質選択性との関係を検討する。

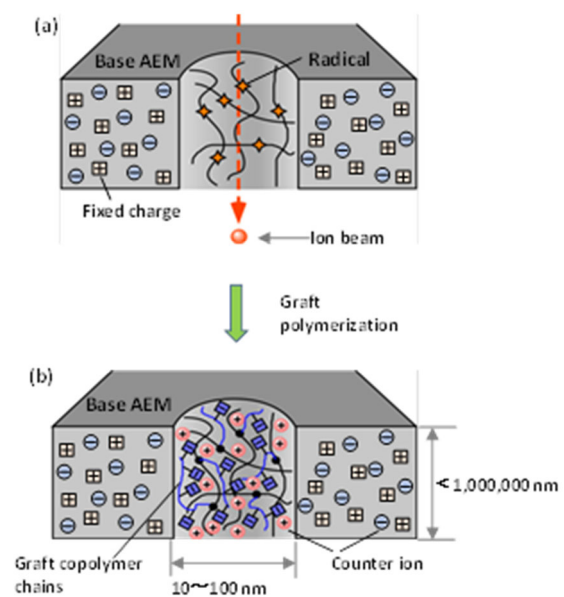


Fig. 3. Preparation process of a CM membrane by ion track graft polymerization: (a) generation of radicals inside an AEM by ion beam irradiation, (b) formation of cation exchange domains by graft polymerization using the generated radicals.

2. 研究方法

2. 1. 使用試薬と膜

- Sodium *p*-styrenesulfonate [SSS : 東ソー(株)]
- Potassium chloride [KCl : ナカライテスク(株)]
- Sodium chloride [NaCl : ナカライテスク(株)]
- Sodium nitrate [Na₂SO₄ : ナカライテスク(株)]
- CEMalcium chloride [CaCl₂ : ナカライテスク(株)]
- Fumasep FAS-30 [FAS-30 : FUMATECH BWT GmbH]

2. 2. 重イオンビーム照射とグラフト重合

本研究では Fig. 3 に示すように AEM に重イオンビームを照射して無数のラジカルを形成させ、陽イオン交換基を有するモノマーにこの膜を浸漬させてグラフト重合を行うことで、数十 nm の直線状の N 層を AEM 内に形成させることで CM 膜を作製する。

まず試料膜(Fumasep FAS-30)を、40 [°C], 真空オーブンにて 24 時間乾燥させた後、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所内の施設であるイオン照射研究施設 TIARA (Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application) 内の複合材料耐環境性試験装置内にセットし、真空条件下にて AVF (Azimuthally Varying Field) 型サイクロトロンで加速させたイオンビームを照射した。この際、イオン種には ⁸⁴Kr²⁰⁺を用い、フルエンスは 3.0×10⁸ [ions/cm²]の条件下でイオンビーム照射を行った後、発生したラジカルの消滅を防ぐため試料膜をガラス転移温度である 80 [°C]の冷凍庫で保存した。

次に 20 [wt. %]の SSS 水溶液を Ar ガス雰囲気下でバブリングした。そしてこのモノマー溶液をアンプル管に入れ、この中にイオンビームを照射した試料膜を入れて Ar 雰囲気下で 60 [°C]において所定時間グラフト重合を行った。その後、アンプル管から膜を取り出し、膜表面に付着しているホモポリマーを脱イオン水でふき取り、一晚脱イオン水に浸漬させ膜を洗浄した。洗浄後、作製した CM 膜を取り出し 0.1 [mol/L]の KCl に浸漬させ保存した。

2. 3. 含水率測定

作製した CM 膜の含水率を算出するために、グラフト重合後の膜の乾燥重量 : W_1 [g]を測定した。また、膜を 1 週間 0.1 [mol/L]の KCl に浸漬させ、湿潤重量 : W_2 [g]を測定した。測定した W_1 , W_2 を用い含水率 : H [%]を式(1)から算出した。

$$H = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

2. 4. 膜電位測定

CM 膜は、P 層と N 層の両方の荷電層を有しているため、イオン輸送の原理より膜内の P 層と N 層の荷電基のバランスが等しい時、膜電位は 0 [mV]を示し、非電解質に対して高い電解質選択透過性が得られる。この CM 膜の荷電構造を予測するために Fig. 4 に示す装置を用いて膜電位測定を行った。フォルダに挟んだ CM 膜を 2 つのセルの間に挟み、片方のセルには 0.1 [mol/L]の KCl 溶液、もう片方のセルには 0.5 [mol/L]の KCl 溶液を入れ、両セルの濃度比を $r = 5$ 、測定温度を 25 [°C]とし、膜電位の経時変化を測定した。この時の電位は高濃度側を基準とした。

2. 5. 染色実験

作製した CM 膜の荷電基導入状況を確認するため膜の染色を行った。まず原膜(FAS-30)と CM 膜の写真を撮った後に 5×10⁻⁴ [mol/L]のメチルオレンジ水溶液に 1 時間浸漬させた。その後、メチルオレンジ水溶液からこれらの膜を引き上げて写真を撮り、脱イオン水で十分に洗浄後、5×10⁻⁴ [mol/L]のメチルバイオレット水溶液に 1 時間浸漬させた。その後、メチルバイオレット水溶液から膜を引き上げて写真を撮り、これらの写真から原膜と CM 膜の荷電構造を検討した。

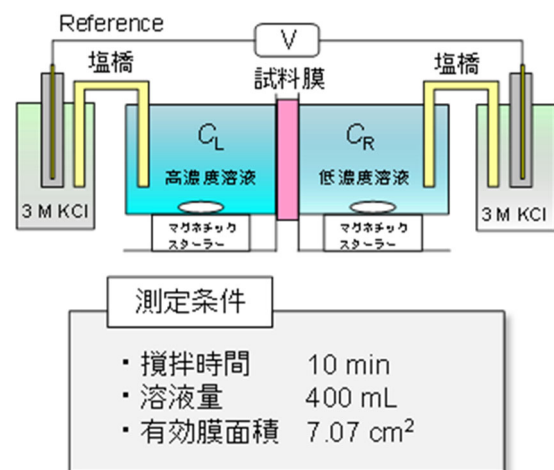


Fig. 4. Apparatus and experimental conditions of membrane potential measurement.

2. 6. イオン交換容量測定

作製した CM 膜を 0.1 [mol/L] の KCl 水溶液を入れたサンプル管に浸漬させ、槽内の温度を 25 [°C] に設定した恒温振とう機内で 24 時間振とうさせた。その後、サンプル管から膜を取り出し脱イオン水に 30 分間浸漬させ洗浄を行った。そして膜を 0.5 [mol/L] の NaNO₃ 水溶液が 100 [mL] 入っているサンプル管に移し、再度、槽内の温度を 25 [°C] に設定した恒温振とう機内で 24 時間振とうさせた。24 時間後にサンプル管の溶液を 750 [μL] サンプリングし、イオンクロマトグラフにてカリウムイオン及び塩化物イオンの濃度を算出した。この測定結果を用いイオン交換容量： IEC_{cation} , IEC_{anion} を式(2)から算出した。

$$IEC = \frac{C_i}{W_1} \times \frac{100}{1000} \quad [\text{meq/g}] \quad (2)$$

IEC : イオン交換容量 [meq/g]

C_i : イオンクロマトグラフから得られたイオン濃度 [mol/dm³]

W_1 : 膜の乾燥重量 [g]

IEC_{cation} と IEC_{anion} を用いて IEC_{cation} と IEC_{anion} の比 λ [-] を式(3)から算出した。

$$\lambda = \frac{IEC_{cation}}{IEC_{anion}} \quad [-] \quad (3)$$

2. 7. 圧透析実験

Fig. 5 に示す装置を用いて圧力駆動の圧透析を行った。ステンレスセルに作製した CM 膜を挟み、低圧側、高圧側のビーカーにそれぞれ 500 [mL] の NaCl 水溶液を入れた。また、両方のビーカーに伝導率電極 (HORIBA 3352-10D) を入れ、低圧側 0.2 [L/min]、高圧側 9.9 [mL/min] の流速、圧力を 0.4 [MPa] の条件下で圧透析を行った。そして低圧側・高圧側溶液の時間に伴う伝導度変化の測定を行い、この伝導度から溶液濃度を算出した。この溶液濃度を用い、式(4)から塩透過流束： J_s [mol/m² s] を算出した。

$$J_s = \frac{V\Delta C}{S\Delta t} \quad (4)$$

V : Cell I の脱イオン水量 [m³]; d : 膜厚 [m];

ΔC_i : Cell I の濃度 [mol/L]

S : 有効膜面積 [m²];

Δt : 測定時間 [s]

2. 8. 拡散透析実験

Fig. 6 に拡散透析実験で使用した装置を示す。この測定ではフォルダに挟んだ CM 膜を 2 つのセルの間に挟み、Cell I に脱イオン水 100 [ml]、Cell II に 0.1 [mol/L] の種々電解質 (1-1 型電解質: NaCl, KCl, 2-1 型電解質: CaCl₂, 1-2 型電解質: Na₂SO₄) の水溶液 400 [ml] を入れ、両セルをスターラーで攪拌させ測定を開始した。そして伝導率計 (HORIBA ES-51) を用いて Cell I の電解質濃度の時間変化を測定し、電解質流束: J_i [mol/cm² s] を式(4)から算出した。

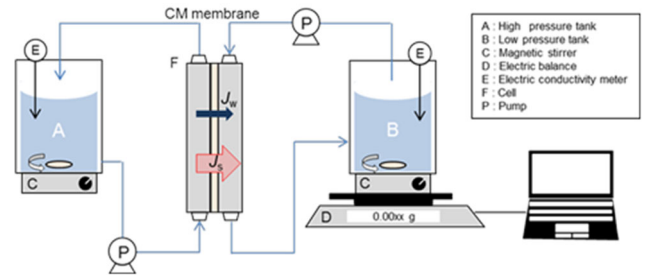


Fig. 5. Schematic diagram of piezo dialysis experiment system.

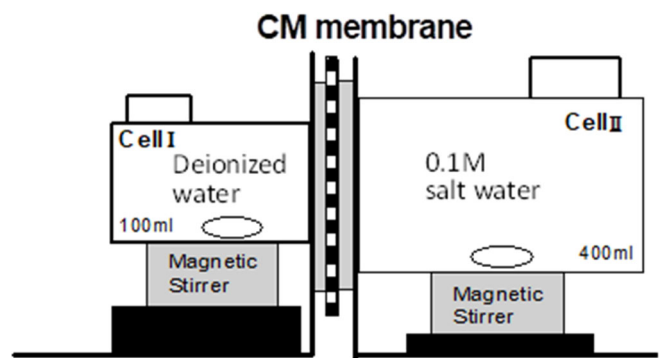


Fig. 6. Apparatus of permeation experiment

3. 研究結果と考察

3. 1. 重合条件と含水率の関係

Table 1 に作製した CM 膜のグラフト重合条件と含水率 (H) を示す。含水率はグラフト重合時間が増えると増加する傾向にあった。これはグラフト重合により陽イオン交換基が導入されたために、その浸透圧により膜が膨潤した結果であると考えられる。

3. 2. 染色実験

Fig. 7 に染色実験前と後の原膜 (FAS-30) と CM 膜の写真を示す。染色実験前の原膜と CM 膜は共に透明であった。これらをメチルオレンジ溶液に浸漬させるとオレンジ色になった。これはメチルオレンジが酸性染料であり、負荷電基を有するため原膜及び CM 膜の陰イオン交換基の対イオンとして膜内に分配された結果である。次にこれらの膜をメチルバイオレット溶液に浸漬させると原膜はオレンジ色のままであったが、CM 膜は黒に近い色になった。これは原膜には陽イオン交換基が存在しないことから、塩基性染料であるメチルバイオレットは膜内に分配されないのに対して、CM 膜は陽イオン交換基を有するため、これにメチルバイオレットが分配されて、黒色になったと考えられる。これより作製した CM 膜は原膜が元々有していた陰イオン交換基に加えて重イオン飛跡グラフト重合により陽イオン交換基が導入されていることが判明した。

3. 3. CM 膜のイオン交換容量

Table 2 に原膜と CM 膜の N 層のイオン交換容量 (IEC_{cation}) と P 層のイオン交換容量 (IEC_{anion})、 IEC の比 (λ) および膜電位の結果を示す。原膜の IEC_{anion} は 1.7 [meq/g] であるが、CM 膜の IEC_{cation} が増えると共に IEC_{anion} は減少している。これは IEC が 1 g の乾燥膜あたりに存在する荷電基量で定義されているため、グラフト重合により陽イオン交換基が膜に導入されると膜の乾燥重量が増加するために、見かけ上 IEC_{anion} は減少したと考えられる。この IEC の結果からもイオン飛跡グラフト重合により陽イオン交換基が導入されていることが判明した。また CM-1 では λ が 1 以下であることから陽イオン交換基よりも陰イオン交換基が多く存在し、逆に CM-3 では λ が 1 以上であることから陽イオン交換基が多く存在している。このようにグラフト条件を変えることにより陽、陰イオン交換基量が異なる CM 膜が作製できることが判明した。

Table 1. Graft polymerization time, t_G , fluence, F_u , monomer concentration, C_{SSS} , and water content, H , of the prepared CM membranes.

Sample	t_G [h]	F_u [ions/cm ²]	C_{SSS} [wt.%]	H [%]
CM-1	6	3.0×10^8	20	32.0
CM-2	9	3.0×10^8	20	59.5
CM-3	9	3.0×10^8	20	62.2

Base membrane, FAS-30; monomer, SSS.



Fig. 7. Photos of base membrane (FAS-30) and prepared CM membrane before and after dyeing using methyl orange and methyl violet.

Table 2. Ion exchange capacity of cation- and anion-exchange domains, IEC_{cation} and IEC_{anion} , respectively, the ratio of IEC_{cation}/IEC_{anion} , λ , and membrane potential, $\Delta\phi$ of the base membrane and prepared CM membranes.

Sample	IEC_{cation} [meq/g]	IEC_{anion} [meq/g]	λ [-]	$\Delta\phi$ [mV]
FAS-30	-	1.7	-	-38
CM-1	0.33	0.47	0.69	-21.1
CM-2	0.43	0.34	1.3	0.82
CM-3	0.49	0.25	1.9	22.3

3. 4. CM 膜のイオン交換容量と膜電位の関係

Table 2 に原膜と作製した CM 膜の膜電位の結果を示す。今回の膜電位は KCl 溶液を使用して濃度比 $r = 5$, 測定温度 25 [°C] で測定している。この条件において理想的な AEMCEM の膜電位はそれぞれ -41 [mV], 41 [mV] である。原膜の膜電位は -38 [mV] であり, 理想的な AEM に近い値を示した。一方, CM-1, CM-2, CM-3 の膜電位はそれぞれ -21.1 [mV], 0.82 [mV], 22.3 [mV] となった。これより CM 膜の陽イオン交換基量と陰イオン交換基量の比, λ の増加と共に膜電位の値も増加することが判明した。また Fig. 8 に CM 膜の膜電位と陽, 陰イオン交換容量との関係を示す。この図より陰イオン交換基量が陽イオン交換基量より多い膜, つまり λ が 1 より小さい膜では膜電位は負の値となり, 逆に陽イオン交換基量が陰イオン交換基量より多い膜, つまり λ が 1 以上の膜では膜電位が正の値を示した。これらの結果より, KCl を用いて膜電位を測定することで CM 膜の陽イオン交換基量と陰イオン交換基量の比が定量的に予測可能であることが判明した。陽イオン交換基量と陰イオン交換基量が等しい膜が理想的な CM 膜になるため, CM-2 が作製した 3 枚の CM 膜の中で最も理想的な CM 膜に近い荷電構造を有している。

3. 5. 圧透析の結果

Fig. 9 に CM-1 を使用した場合の圧透析系における高圧側と低圧側の NaCl 濃度の時間変化を示す。この時の電解質の濃度変化は RO 膜を用いた圧透析系とは全く反対の挙動を示す。つまり RO 膜では主に水が高圧側から低圧側に移動することにより高圧側の電解質濃度が増加し, 低圧側にはほぼ純水に近い水が透過する。一方 CM 膜を用いた圧透析系においては時間経過と共に高圧側の濃度が低下し, 低圧側の濃度が増加する。これは圧力を印加することで NaCl が高圧側から低圧側に多く移動したことを示す。この時, 圧力により水も低圧側に移動するが, CM 膜の場合には RO 膜よりも電解質の透過性が非常に高いため, 高圧側では水の移動による電解質の濃度上昇よりも, 電解質の移動による濃度低下の寄与が大きくなるため高圧側での脱塩が起きる。時間経過と共に濃度変化の傾きが低下しているが, これは CM 膜の低圧側膜表面での電解質濃度が濃度分極により高くなるため, 電解質の移動が低くなり, 逆に水は浸透圧差により, 初期よ

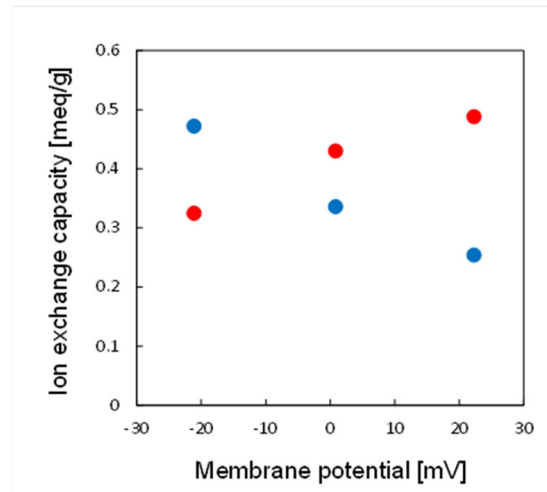


Fig. 8. Ion exchange capacity of the charge mosaic membrane as a function of Membrane potential.

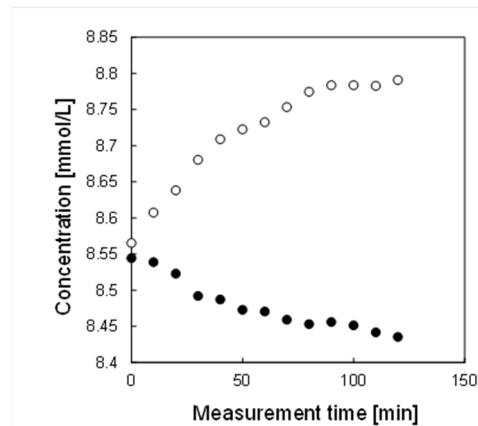


Fig. 9. NaCl concentration change with time in the piezo dialysis system using CM-1. ●: high pressure side; ○: low pressure side.

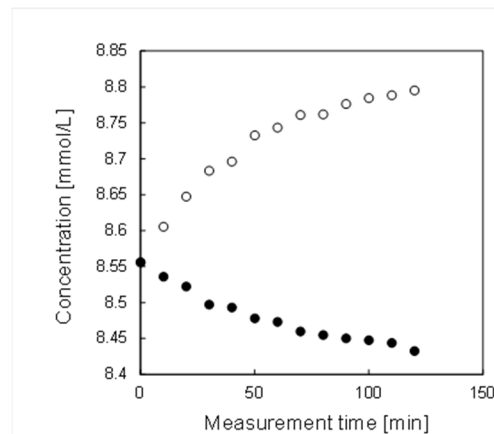


Fig. 10. NaCl concentration change with time in the piezo dialysis system using CM-2 ●: high pressure side; ○: low pressure side.

りも低圧側への移動が大きくなるためだと考えられる。Fig. 10にCM-2を使用した圧透析結果を、またFig. 11にCM-3を使用した結果を示す。これらの図に示されるようにCM-1～CM-2ではFig. 8に示すようにN層とP層のイオン交換容量に差があるが、電解質の圧透析結果には大きな違いがみられない。これは使用した電解質がNaClであり、陽イオンと陰イオンの価数が共に1価であることと、またN層とP層のイオン交換容量の比に大きな違いがないことに起因していると考えられる。

またこの結果は重イオン飛跡グラフト重合法で作製したCM膜が圧透析に耐えられる高い機械的強度を有していることを示す。これはポリマーブレンド法、積層法、レーザークラフト重合法、マイクロ球状ゲル法、マイクロ相分離法などの従来の製法で作製されたCM膜は陽イオン交換領域と陰イオン交換領域が十分な共有結合で接合されていないために、圧力を加えるとこの境界面で水が漏れ流れるのに対して、本手法で作製したCM膜はAEMに重イオンビームを貫通させたときに生じるラジカルを用いて陽イオン交換基を有するモノマーをグラフト重合するために、P層の海の中にN層の島が膜を貫通して直線状に形成する。そのためP層とN層が共有結合で結ばれるために予測通りに圧透析に耐えられる機械的強度を有すると考えられる。

3. 6. 種々の電解質溶液を使用した拡散透析における価数選択透過性

CM膜が有する荷電構造と電解質を形成する陽イオンと陰イオンの価数との関係を検討するためにCM-1, CM-2, CM-3のCM膜と種々の電解質(NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄)溶液から構成される拡散透析系における透過側の濃度の時間変化を測定し、その濃度変化の傾きとセル内の体積、有効膜面積から式(4)を用いて電解質流束を求めた結果をFig. 12に示す。この図より全ての電解質溶液においてCM-3が最も高い電解質流束を示している。これはTable 1に示すようにCM-3が今回作製したCM膜の中で最も高い含水率を有することが主な要因であると考えられる。このようにCM膜における電解質流束は膜の荷電構造と電解質の性質だけではなく膜含水率にも依存することから、この膜含水率の影響を低減するために陽イオンと陰イオンの水中の移動度がほぼ等しい1-1型電解質であるKClを基準として、各電解質の流束に対するKClの流束を流束比として計算し、この値を各CM膜に対してプロ

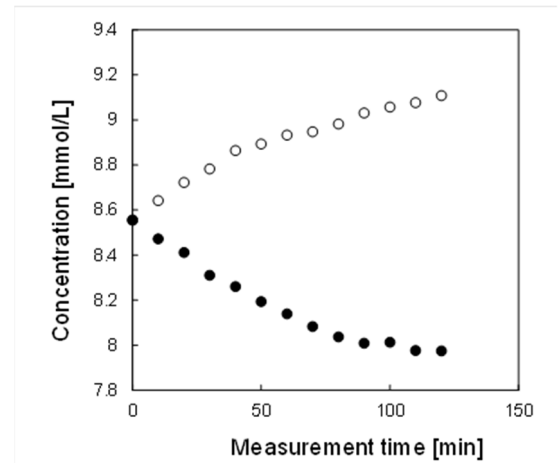


Fig. 11. NaCl concentration change with time in the piezo dialysis system using CM-3. ●: high pressure side; ○: low pressure side.

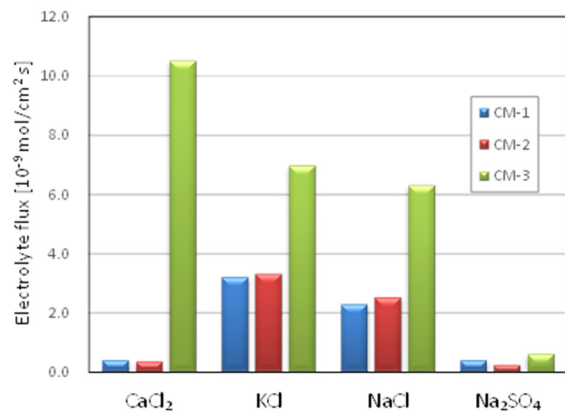


Fig. 12. Electrolyte flux in the diffusion dialysis system using CM membranes.

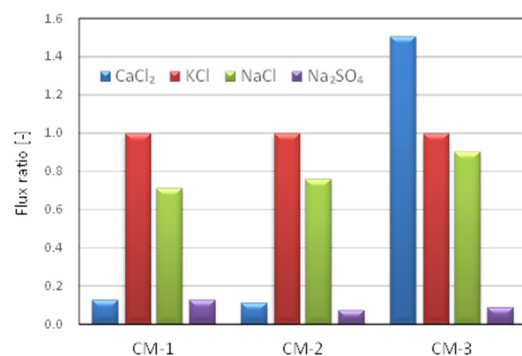


Fig. 13. Flux ratio in the diffusion dialysis system using CM membranes.

Flux ratio = J_{EI}/J_{KCl} where EI = CaCl₂, NaCl and Na₂SO₄)

った結果を Fig. 13 に示す。この図より全ての CM 膜に対して NaCl は KCl より低い流束を示すが、これは水中での Na⁺イオンの水和半径が K⁺イオンより大きく、水中移動度は Na⁺イオンが低い値を有するためである。また Na⁺イオンの流束比は CM-1, CM-2, CM-3 の順番に増加しているが、これは Table 2 に示すようにこの順番に λ が増加する、つまり N 層のイオン交換容量が増加しているため、陰イオンである塩化物イオンより遅い Na⁺イオンの移動が CM-3 では促進されていると考えられる。また他の膜において KCl よりもかなり低い流束を有する CaCl₂ が CM-3 では KCl よりも高い流束を示している。これは CM-3 では P 層よりも N 層の IEC が 2 倍以上大きいいため、膜中で移動度が低い Ca²⁺イオンの移動が促進されるためであると考えられる。反対にこの図では分かりにくい、CM-1 の Na₂SO₄ の流束比は CM-3 の 2 倍近い値となっている。この原因も CM-1 の P 層の IEC が N 層よりも大きいためであると考えられる。このように CM 膜の N 層と P 層の IEC の比となる膜荷電構造は Ca²⁺や SO₄²⁻などの多価イオンを有する電解質透過性に大きく依存することから、CM 膜を用いた拡散透析や圧透析は、pH を変えてアミノ酸などの等電点を変えることで、特定のアミノ酸や生理活性物質の分離に応用が期待できる。

4. 結論

本研究では AEM に重イオンビームを照射後に、陽イオン交換基を有するモノマーをグラフトすることでモザイク荷電 (CM) 膜の作製を行い、この膜を用いた圧透析による脱塩を試みた。また荷電構造の異なる 3 種類の CM 膜を作製し、種々の価数ペアを有する 4 種類の電解質溶液を使用した拡散透析での電解質流束を測定することで CM 膜の膜荷電構造と電解質選択性との関係を検討した。

その結果、重イオン飛跡グラフト重合で作製した CM 膜は高い機械的強度を有し、初期濃度 500 [ppm] の NaCl 溶液を入れた圧透析実験において 0.4 [MPa] の圧力を印加することで高圧側の塩濃度が低下し、同時に低圧側の塩濃度が増加する結果が得られた。これより RO 膜法とは異なる脱塩機構で脱塩が可能であることが示された。

また N 層と P 層のイオン交換容量の比で定義した λ が異なる 3 種類の CM 膜、CM-1 ($\lambda=0.69$)、CM-2 ($\lambda=1.3$)、CM-3 ($\lambda=1.9$) を作製した。そして種々電解質 (1-1 型電解質: NaCl, KCl, 2-1 型電解質: CaCl₂, 1-2 型電解質:

Na₂SO₄) を使用した拡散透析系における電解質透過性と膜荷電構造との関係を調べた。その結果、CM-1 の方が、CM-3 と比較して 1-2 型電解質の流束が約 2 倍となり、反対に CM-3 は CM-1 よりも高い 2-1 型電解質選択性を示した。

これらの結果から重イオン飛跡グラフト法で作製した CM 膜は圧透析による脱塩プロセスや、特定価数の電解質の高選択的な分離が可能であることから医薬品原料の精製分離などへの応用が期待される。

5. 文献

- 1) J. N. Weinstein, S. R. Caplan, Science, 161, 70-72 (1968)
- 2) J. N. Wemstem, B. J. Bunow, S. R. Caplan, Desalination, 11, 341-377 (1972)
- 3) 宮木義行, 藤本輝雄, 膜, 8, 212-224 (1983)
- 4) B. Bolto, M. Hoang, T. Tran, Desalination, 254, 1-5 (2010)
- 5) Y. Chen, Y. Cui, Y. Jia, K. Zhan et al. Applied Polymer Sci., 40716 (2014)
- 6) A. Schindler, H. Yasuda: Res. Develop. Progr. Rept. No. 689, Office of Saline Water, U. S. Department of the Interior, (1971)
- 7) K. L. Platt, A. Schindler, Angew. Makromol. Chem. 19, 135-155 (1971)
- 8) H. Kawatoh, M. Kakimoto, A. Tanioka, T. Inoue, Macromolecules, 21, 625-628 (1988)
- 9) A. Yamaguchi, Y. Shin, M. Shinozaki, M. Kawabe, J. Membr. Sci., 170, 1-7 (2000)
- 10) M. Higa, S. Ishida, T. Yamakawa, J. Membr. Sci., 250, 61-68 (2005)
- 11) M. Higa, D. Masuda, E. Kobayashi, M. Nishimura, Y. Sugio, T. Kusudou, N. Fujiwara, J. Membr. Sci., 310, 466-473 (2008)
- 12) G. Yun-Peng, Desalination, 62, 265-273 (1987)
- 13) N. Saito, S. Yamashita, J. Appl. Polym. Sci., 67, 1141-1149 (1998)
- 14) M. Takizawa, Y. Sugito, N. Oguma, M. Nakamura, S. Horiguchi, T. Fukutomi, J. Polymer. Sci., 41, 1251-1261 (2003)
- 15) A. Yamaguchi, J. Tateyama, B. Etoh, M. Takizawa, Y. Sugito, S. Doi, J. Membr. Sci., 173, 275 (2000)

- 16) H. Ni, G. Ma, M. Nagai, S. Omi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1731-1740 (2000)
- 17) M. Kamachi, M. Kurihara, J. K. Stille, *Macromolecules*, 5, 161-167 (1972)
- 18) T. Yamabe, K. Umezawa, Sh. Yoshida, N. Takai, 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea, 4, 475 (1973)
- 19) T. Fujimoto, K. Ohkoshi, *J. Membr. Sci.*, 20, 313-324 (1984)
- 20) Y. Miyaki, H. Nagamatsu, M. Iwata, K. Ohkoshi, K. Se, T. Fujimoto, *Macromolecules*, 17, 2231-2236 (1984)
- 21) M. Higa, M. Goto, T. Yamaki, S. Sawada, H. Koshikawa, A. Kitamura., *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 71, 37-38 (2017)
- 22) R. Ueno, K. Takeuchi, T. Saito, Y. Kakihana, M. Yasukawa, M. Higa, T. Yamaki, H. Koshikawa, S. Sawada, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 73, 123 (2019)
- 23) Y. Kakihana, M. Higa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 73, 217-221 (2019)

Development of Valence-Selective Separation Process Using Charged Mosaic Membrane

Mitsuru Higa^{1,2)}, Nobutaka Endo^{1,2)}, Yuriko Kakihana^{1,2)}

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University¹⁾,
Blue Energy center for SGE Technology (BEST), Yamaguchi University²⁾

Summary

Piezodialysis process using a reverse osmosis (RO) membranes has been widely used as a seawater desalination. On the other hand, there is a charged mosaic (CM) membrane that has potential application to desalination. A CM membrane has a structure in which a negatively-charged layers (N layer) and positively-charged layers (P layer) are arranged in parallel with respect to the membrane thickness direction, and each layer penetrates both the surfaces of the membrane. As other transport properties of CM membranes, they are able to easily control the valence selectivity of ions by arbitrarily changing the ratio of N layers to P layers.

Many methods for preparing CM membranes have been proposed such as polymer blending method, laminating method, microsphere gel method, and microphase separation method. However, these CM membranes have low bonding strength between the P layers and N layers, and when pressure is applied to the membrane, water leaks from the bonding portion. Hence, there have been no reports of CM membranes that can use for piezodialysis processes. Therefore, in this study, a CM membrane having sufficient mechanical strength to withstand the use of piezodialysis was prepared by heavy ion beam track graft polymerization, and desalination of low salinity solutions by piezodialysis using the membrane was investigated. In addition to this, three types of CM membranes with different ion exchange capacity ratio of N and P layers, λ : CM-1 ($\lambda = 0.69$), CM-2 ($\lambda = 1.3$), CM-3 ($\lambda = 1.9$) were prepared to examine the relationship between the membrane charged structure and the electrolyte permselectivity. Permeation experiments of a diffusion dialysis with the CM membranes were performed using various solutions of electrolytes that consists of monovalent cations and monovalent anions (1-1 type electrolyte), divalent cations and monovalent anions (2-1 type electrolyte), and monovalent cations and divalent anions (1-2 type electrolyte).

The CM membranes prepared by heavy ion beam track graft polymerization had high mechanical strength. In a piezodialysis system consisting of the CM membrane and 500 [ppm] NaCl solutions as the initial concentration, the salt concentration at the high pressure side decreased and that on the low pressure side increased by applied pressure of 0.4 [Mpa]. This indicates that the CM membrane can desalinate the salt solutions by a different mechanism as a RO membrane.

In a diffusion dialysis system using various electrolytes (NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄), CM-1 has ca. twice higher 1-2 type electrolyte flux compared to CM-3, on the other hand, CM-3 had higher 2-1 electrolyte selectivity than CM-1, indicating that CM membranes can control the valence selectivity of ions with changing their charged structure.

From these results, the CM membrane prepared by the heavy ion track graft method can be applied to desalination processes in piezodialysis and highly selective separation of electrolytes; hence, it can be applied to desalination of low salinity solutions and purification of pharmaceutical raw materials.