膜と荷電基 —生体系から電池まで—

谷岡 明彦

東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

Membrane and Fixed Charge Groups —From Biological Systems to Batteries—

Akihiko Tanioka

Dept. of Organic & Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku,
Tokyo 152-8552, Japan

Electromembranes refer to the membranes which are composed of polyelectrolytes with the positive or/and negative charge groups. The membrane which has positively charged groups is called as an anion-exchange membrane from which cations are excluded. On the other hand, the membrane which has negatively charged groups is called as a cation exchange membrane from which anions are excluded. Biological membranes are well known as typical electromembranes because they are composed of amino acids and show selectivity to the specific ions, that is, H^+ , Na^+ , K^+ , etc.. A synthetic electromembrane was firstly prepared by Juda *et al.* in 1950 (hydrocarbon-type cation exchange membrane) and applied to the salt industry in Japan to produce salt from sea water. In 1972 a fluorocarbon-type cation exchange membrane composed of polytetrafluoroethylene and perfluorosulfonyl-ethoxyvinylether copolymer was invented in USA and firstly applied to sodium hydroxide production by a Japanese chemical company. Recently, it is recognized that the fluorocarbon-type cation exchange membranes have exhibit performances as a solid state polyelectrolyte membrane for a fuel cell because the proton conductivity is higher and its resistance to acid and base is stronger than those of the hydrocarbon-type cation exchange membrane. We, however, have to solve many problems on charged membranes before general use. In this paper, recent problems which are laid in charged membrane are overviewed in order to develop the research activities of this field.

Key words : electromembrane / polyelectrolyte / charge group / biological membrane / fuel cell / ion-exchange / proton conductivity

1. はじめに

人工的に合成された電荷を有した膜として最もシンプルで機能性も明確なものはイオン交換膜である。正の電荷を有するものをアニオン交換膜、負の電荷を有するものをカチオン交換膜、アニオ

ン交換膜とカチオン交換膜を直列に配列したものをバイポーラ膜、並列に配列したものをモザイク荷電膜と称す。イオン交換膜の特徴は、膜を介して電圧を印加した時、膜と同符号のイオンは排除されるが異符号のイオンは透過させるという、イオン選択性にある。例えばカチオン交換膜の場合

Na⁺を透過させCl⁻を排除するが、Na⁺とK⁺の間には大きな選択性の差が見られない。ただしカチオン交換膜の表面に30nm程度のアニオン交換層を付与したとき、Na⁺とCa²⁺間のように同符号で価数が異なるイオン間で選択性に著しい差が見られる。また電圧を印加しない場合はNa⁺とCl⁻は同時に移動し、両者間に選択性の差は見られなくなる^{1,2)}。

一方生体膜は構造が複雑でカチオン交換膜とアニオン交換膜の両方の機能を有しており、さらにイオン選択性が非常に高い。これは膜内に特定のイオンのみを透過させることができるチャネルを有したチャネルタンパク質が存在していることに依存する。たとえばナトリウムチャネルはNa⁺のみを透過させ、K⁺を全く透過させることはできない。一方カリウムチャネルはK⁺のみを透過させることができるがNa⁺を全く透過させることはできない。このような高い選択性はイオンに水和した水が関与するとされている。最近R. MacKinnonはカリウムチャネルにおけるK⁺の選択的透過に関して興味深い結果を示している³⁻⁶⁾。膜の外部から内部に向かって、直径0.3nm長さ1nmで酸素分子がチャネル内壁に向けたイオン選択フィルター、そのあとに直径1nmのキャビティ、さらに直径0.6~0.7nm長さ1.8nmの前庭が連続し細胞内に至っている。イオン選択フィルターの外部溶液に面した部分は疎水性で付近の水はクラスターを形成している。水と水和したカリウムがチャネル付近に到達すると、イオンはクラスターに移動する。さらにクラスター中のイオンは脱水和してイオン選択フィルター側に移動し、大きなエネルギー障壁もなく膜内に移動する。ナトリウムイオン(0.194nm)のイオン半径はカリウムイオン(0.266nm)よりも小さいにもかかわらずカリウムイオンフィルター内を透過できないのは脱水和エネルギー(Na⁺=105kcal/mol, K⁺=85kcal/mol)が大きいことに起因するとしている。またバクテリオロドプシンにおけるプロトンの輸送に関して膜内の拡散過程の状態がかなり詳細に明らかにされている⁷⁻⁹⁾。特徴的な点はプロトンは96番目のアスパラギン酸のカルボキシル基のプロトンから216番目のリジンに連結したレチナールに移動し、その後85番目

Fig.1 Zeta potential of porous PE membrane

のアスパラギン酸のスルホン酸基に移る。

イオン交換膜の開発は生体膜の模倣から始まった。これは単に生体膜が電荷質に対して選択透過性があることからもたらされた発想である。近年生体膜の構造解析の研究成果によると、同符号の荷電基を有したイオン間の選択性のメカニズムが、人工膜の類推から考えられて来たものとは著しく異なっていることが明らかになってきた。しかしながら選択輸送のメカニズムは特殊な現象ではなく、従来からの物理化学で説明されて来た諸現象の組み合わせで説明できる。これらの研究成果はいずれ人工膜に生かされると考えられるが、これまで人工的にチャネルを作る多くの試みは実用化に程遠い状態である。

2. 膜と荷電基

Fig.1に多孔性のポリエチレンで測定したゼータ電位の値を示す。流動電位は膜の空孔表面の荷電基から生じる。ポリエチレンは一般的に中性であると考えられているにもかかわらず負の電位を示すのは、酸化等により僅かに生じたカルボキシル基に起因する。この他電荷を有した物質の吸着によりゼータ電位が変化を受けることもある¹⁰⁻¹²⁾。これらの電荷の量は非常に少ないが、外部の電解質溶液の濃度が低いとき非常に大きな影響を与える。このようにむしろ我々の周辺にある物質は全て電荷を有しており、生体膜から人工膜に至るまですべての膜は荷電膜と考えた方が良い。し

Strong electrolyte

Weak electrolyte

Fig.2 Fixed charge groups

かし荷電基が膜の持つ機能性に影響を与えているかどうかについては、荷電基の量と電解質溶液の濃度との関係で決定される。またカルボキシル基やアミノ基のようにpHに依存して荷電基として働く場合がある。

電荷には正の電荷（正荷電基，カチオン基，アニオン交換基）と負の電荷（負荷電基，アニオン基，カチオン交換基）が存在する。電荷はイオン性物質の吸着によりもたらされることもあるが、一般的には膜を構成する物質と共有結合により結ばれており固定荷電基と総称される¹³⁾。正荷電基には四級アンモニウム基($-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$)等のようにpHに依存しない強電解質のものから1~3級アミン($-\text{NH}_2$, $+\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$)のように酸溶液中では正荷電基となりアルカリ中では電荷を持たない弱電解質のものがある。負荷電基にはスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}^+$)のような強電解質のものからカルボン酸基($-\text{COOH}$)、ホスホン酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、フェノール基($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)のような弱電解質まで存在する。これらの固定荷電基をFig.2に示す。

荷電基を有した膜は荷電膜またはイオン交換膜と呼んでいるが、イオン交換膜という呼び方は、初期の工業的な荷電膜がイオン交換樹脂を疎水性（ポリオレフィンの場合が多い）の高分子に埋め込んで作製（不均一膜とも言う）されたことに由来する。正または負いずれかの固定荷電基を有する膜を単に荷電膜（モノポーラ膜）、正と負の固

Table 1 Applications of charged membranes

Cation-exchange Membrane

- Fuel cell
- Production of Chlor-alkali
- Production of H_2/O_2 by electrolysis of water, etc.

Anion-exchange Membrane

- Recovery of acid from waste solution
- Redox-flow battery, etc.

Combination of Cation and Anion-exchange membranes

- Production of salt
- Desalination of cheese whey, food products, pharmaceuticals, etc.
- Nitrate removal from drinking water
- Fresh water from brackish water

Bipolar Membrane

- Production of specialty inorganic and organic acids
- pH adjustment in chemical processing
- Recovery of acid/alkali from waste solution
- Production of acid/alkali for ion-exchanger regeneration, etc.

Mosaic Charged Membrane

- Concentration of salt by piezodialysis
- Separation/ Purification of electrolytes

定荷電基を有する膜を両性荷電膜と呼ぶ。両性荷電膜は固定荷電基が混在している場合と規則的に配列している場合とにより機能性が大きく異なっており、特に正荷電層と負荷電層が直列に配列したものをバイポーラ膜、並列に配列したものをモザイク荷電膜と呼ぶ。膜中における荷電基の存在は、荷電基の分布、密度、pHや溶媒等の外部雰囲気、正と負の組み合わせ、荷電基の種類の違い（四級アンモニウム基、イミダゾール基、ピリジニウム基）等により膜に様々な機能性をもたらす。

Table 1にイオン交換膜の利用分野を列举する。本膜の歴史は50年以上前にさかのぼるが、日本の製塩業における海水濃縮工程において最初に工業化された。その後フッ素系イオン交換膜の開発により日本で初めて苛性ソーダの製造工業に利用された。最近では製品の品質や電力消費効率に優れていることから、世界的規模で水銀法やアスベスト法からイオン交換膜法に転換されつつある。さらにここ数年は自動車用燃料電池の必要性が大きな課題として取り上げられて来たことから、イオン交換膜に対する関心が著しく高くなった。しかしイオン交換膜内におけるイオンの挙動は非常に複雑である。荷電基の分布、空孔の大きさ、荷電基の種類、膜中のイオンの種類等非常に多くの要素が絡みあってイオンの輸送が生じる。

Fig.3 Structure of Membranes

Fig.4 Structures of ion exchange membranes

3. 荷電膜の構造

膜は空孔の大きさを基準に緻密膜，微多孔膜，粗多孔膜に分類することができ¹⁴⁾，Fig.3にそれぞれの概略を示す。緻密膜は1nm以下の孔径(a)，微多孔膜は1～10nmの孔径(b)，粗多孔膜は10nm以上の孔径を有する(c)。緻密膜と微多孔膜との違いは孔径の大きさよりもむしろ空孔の状態にある。同一の大きさを有する空孔であっても，前者のものは自由体積とも呼ばれ統計的な出現確率に従い，後者のものは空間的，時間的に固定されている。生体膜はイオンチャンネル内にアミノ基やカルボン酸基等の固定荷電基を有する1nm前後の空孔が空間的，時間的に固定された荷電性の微多孔膜である。高分子電解質は固定荷電基を有した緻密膜を構成することができる。しかし水中では無限膨潤するからイオン交換膜として利用する場合は架橋により膨潤を抑止しなければならない。架橋により実用的に利用可能となったイオン交換膜は約5nmの孔径からなる空孔を有した微多孔膜で

ある。空孔中は水で充填されており，この中をイオンが移動する。イオン交換膜中には水1Lあたり約2mol程度の固定荷電基が存在する。数nmの孔径を持つ多孔膜は限外ろ過膜とも呼ばれる。限外ろ過膜にイオン交換膜の10～20%程度の固定荷電基を付与するとナノフィルトレーション膜となる。水の透過は限外ろ過膜と同様であるが塩を排除することができる。人工透析膜も固定荷電基を有する微多孔膜である。尿素の透過には固定荷電基は影響を及ぼさないがリン酸や炭酸の透過には著しい影響を及ぼす。精密ろ過膜にも固定荷電基が存在する。多くの場合は意図的に付与されたものではなく，合成時や酸化により偶然付与されたにすぎないが，蛋白質やDNA等の孔径と同程度の大きさを有する分子が膜内を透過するときは影響を与え，選択的な吸着や透過が生じる。

膜構造で興味深いのはフッ素系イオン交換膜として知られているアイオノマーからなる荷電膜の構造である¹⁵⁾。Fig.4aに示すように固定荷電基（スルホン酸基）が集合した直径約4nmのイオンクラスターとクラスターどおしをつなぐ直径1nm

Fig.5 Ion-exchange membrane

のイオンチャネルから成り立っている。これらのイオンクラスターのまわりを結晶性のポリテトラフルオロエチレンが取り囲んでおり、水による膨潤を防止する役割を果たしている。一方市販のハイドロカーボン系イオン交換膜の詳細な構造は明らかでないが、このようなイオンクラスターはなくFig.4bに示されるような直径5nm程度の水のチャネルの中に一定の距離を有して固定荷電基が分布していると考えられる。

一般的に荷電膜はイオンが透過できる水で満たされた部分と、固定荷電基を有し水が入り込めない骨格部分から成立している。高分子の場合はFig.4に示すように、固定荷電基を有した高分子鎖が水で膨潤しゲル状になっていると考えてよい(Fig.5a)。このとき高分子鎖の部分のみを取り外すとFig.5bに示されるような水の中に固定荷電基が分布した状態になる。イオンは固定荷電基と固定荷電基の間を移動するから、イオンの移動する部分をチャネルと考えることができ、Fig.5cのようなモデル図を描くことが可能である。理論的にはFig.5bとして取り扱わなければならないが、理論において使用するパラメータは水の単位体積あたりの量であるからFig.5cに示すモデル図の方が実体を表している。

4. 電解質の輸送理論

荷電膜内を中性物質が移動するときは中性のゲル膜内の挙動と同様に扱うことができるが、

電解質が移動するときは固定電荷と対イオン間の電気的相互作用により中性膜内とは異なった挙動を示す。荷電膜中の電解質の挙動を理論的に取り扱う手法として、(1) 非平衡の熱力学に基づく現象論方程式、(2) ドナン平衡の理論とネルンスト・プランクの式、(3) モンテカルロ法と分子動力学法がある。上述したように生体膜や人工膜にかかわらず電荷を有した膜は微細な連続した空孔が存在し、その表面上に固定荷電基が存在すると考えられる。このことは(1)～(3)における理論の適用条件と範囲を把握しておかねばならないことを示している。(1)については非平衡の熱力学に基づく線形関係が基本になっており、膜をブラックボックスとして取扱っているから膜の構造や電荷の分布等について知る必要がない。したがって膜内のイオンの状態や膜の構造がイオンの輸送に及ぼす影響については全く予知することができないが、電気、力学、化学エネルギー間の変換の関係について知ることができる。(2)については膜の電荷密度や膜内のイオン移動度について知見を得ることができ、イオンの選択的輸送に関してはかなり正確な解析を可能にする。(3)を自由に駆使できるようになると我々は膜内のイオン分布や拡散の様子について詳細に知ることが可能になり膜の構造とイオンの挙動との関係を正確に把握できるが、計算機の容量等未解決の問題が多く今後の進展を待たなければならない。

Fig.6に膜における透過系を示す。膜中の物質を移動させる力は膜の両側における圧力差、電位

Fig.6 Membrane permeation system

差，濃度差（浸透圧差）の3種類とする．一般的に膜中を物質が移動すると，エントロピーの増加が生じるから次の散逸関数が定義できる^{16, 17)}．

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2 + \cdots \geq 0 \quad (1)$$

このことから， n 個の力に対して， n 個の流れと力に関する次の線形方程式が定義できる．

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + \cdots + L_{1n}X_n \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + \cdots + L_{2n}X_n \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 + \cdots + L_{3n}X_n \\ &\vdots \\ J_n &= L_{n1}X_1 + L_{n2}X_2 + L_{n3}X_3 + \cdots + L_{nn}X_n \end{aligned} \quad (2)$$

圧力差 (ΔP)，電位差 (ΔE)，濃度差（浸透圧差： $\Delta \Pi$ ）が働いている系では，電流 (I)，体積流束 (J_v)，化学流束 (J_D) が共役な流れとして定義でき，次式となる¹⁸⁾．

$$\begin{aligned} I &= L_E \Delta E + L_{EP} \Delta P + L_{E\Pi} \Delta \Pi \\ J_v &= L_{PE} \Delta E + L_{PP} \Delta P + L_{P\Pi} \Delta \Pi \\ J_D &= L_{DE} \Delta E + L_{DP} \Delta P + L_{D\Pi} \Delta \Pi \end{aligned} \quad (3)$$

ここで L_E は電気伝導度， L_P は流体力学的透過係数， L_{Π} は浸透透過係数， $L_{E\Pi}$ ($=L_{\Pi E}$) は電気浸透係数， L_{PE} ($=L_{EP}$) は流動電位係数である．これらの方程式の特徴は，たとえば圧力差によって引き起こされる電流値や電位差によって引き起こされる水の流れ等，流れとポテンシャル間の関係について

非常に見通しの良い知見が得られることにある．(3) 式では9個のパラメータを決めれば膜中の流れの系を正確に評価することができるが，オンサーガーの相反定理 ($L_{ij} = L_{ji}$) が成り立つから実際に必要なパラメータは6個である．

(1) 式によると，流れの方向と力の方向が逆であっても全体としてエントロピーが増大すれば良く，能動輸送を理論的に裏付けていることになる．(3) 式から明らかなように非平衡の熱力学は流れと力の変換に関して大きな力を発揮するが，分子の動きや膜の構造に関してはほとんど知見を与えない．そこで我々はドナン平衡とネルンストーブランクのイオン流束の式を用いて解析する¹⁹⁻²⁵⁾．

ドナン平衡に関しては，膜の界面においてイオンの電気化学ポテンシャル

$$\mu_{ia} = \mu_{ia}^0 + RT \ln \gamma_{ia} C_{ia} + z_i F \phi_a \quad (4)$$

が，溶液中と膜中において等しい

$$\mu_{is} = \mu_{im} \quad (5)$$

ことから導かれる関係であり，ドナンポテンシャルは次式となる．

$$\Delta \phi_{D0} = \phi_m - \phi_s \quad (6)$$

従ってイオン濃度とドナン電位との間には次式が成り立つ．

$$\left(\frac{\gamma_{im} C_i}{K_i \gamma_{is} C_i} \right)^{\frac{1}{z_k}} = \exp \left(\frac{F \Delta \phi_{D0}}{RT} \right) \quad (7)$$

ここで z はイオンの価数， K は分配係数， γ は活量係数である．いま系の溶液が1-1型電解質 ($z_+=+1, z_-=-1$) から成立しているとする，ドナン電位は次式となる．

$$\Delta \phi_{D0} = - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{C_x \gamma_{+m}}{2c_s \gamma_{+s}} \sqrt{\left(\frac{C_x \gamma_{+m}}{2c_s \gamma_{+s}} \right)^2 + \frac{\gamma_{+m} \gamma_{-s}}{\gamma_{+s} \gamma_{-m}}} \right] \quad (8)$$

ところで荷電膜はFig.5cで示されるように微多孔性であり，(3) 式を参考にすると内部を流れるイオンには圧力差，濃度差，電位差の3種類の力が加わることから，ネルンストーブランクのイオン流束の式は次式となる

$$J_i = C_i J_v - \epsilon D_{im} \left(\frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (9)$$

ここで $J_v = P_h \left(-\frac{dP}{dx} - \varphi_{el} \frac{d\varphi}{dx} \right)$, ϵ は空孔率, D ($= \omega RT$: ω は移動度) は拡散係数である.

本方程式は濃度勾配 (ヘンダーソンの式) または電位勾配一定 (ゴールドマンの式) として解かれる. 人工膜は膜厚が厚いことからヘンダーソンの式が, 生体膜は膜厚が極めて薄いことからゴールドマンの式が適しているとされている. ところで1-1型電解質系で体積流速を無視 ($J_v=0$, $z_i=\pm 1$) できるとして, 濃度勾配一定下で (9) 式を解いた時, 得られる拡散電位は次式となる.

$$\Delta \varphi_{diff} = -\frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2c''_s}{QC_x} \right)^2} + W}{\sqrt{1 + \left(\frac{2c'_s}{QC_x} \right)^2} + W} \quad (10)$$

以上のことから膜を介して電解質が移動するとき発生する電位は次式となり, 膜電位と呼ばれる.

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_m &= \Delta \varphi'_{Do} + \Delta \varphi_{diff} + \Delta \varphi''_{Do} = \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{c''_s \sqrt{1 + \left(\frac{2c'_s}{QC_x} \right)^2} + 1}{c'_s \sqrt{1 + \left(\frac{2c''_s}{QC_x} \right)^2} + 1} - \frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2c''_s}{QC_x} \right)^2} + W}{\sqrt{1 + \left(\frac{2c'_s}{QC_x} \right)^2} + W} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで $W \equiv \frac{\bar{\omega}_+ - \bar{\omega}_-}{\bar{\omega}_+ + \bar{\omega}_-}$, $Q \equiv \left(\frac{\gamma_+ \gamma_-}{K K_-} \right)^{1/2}$

ここで C_x は膜内の荷電基の濃度を表しており, 固定荷電密度 (mol/L: 膜中に含まれる水の単位体積を基準とする. ただし膜の重量を基準とするとイオン交換容量となる.) と呼ばれる. Q は活量係数と分配係数の比であるが, 荷電密度の有効性を表す量と考えられている. したがって (11) 式の QC_x は有効荷電密度と呼ばれ膜内の全荷電基の内, 実際に電位の計測に関与する固定荷電基の量を表す. 多くの荷電膜の場合 Q は 0.1~0.2 程度の値となり, 膜内の電荷の内 10~20% が有効に働いているに過ぎないことを示している.

Fig.7 Simplified view of the ion pairing phenomena. K_{XA} is the association constant fixed charge group and counter-ion.

膜電位測定の実験はFig.6のような実験装置を用いて行われる. 実験方法にはセルの片側の濃度を一定に保っておき他方を変化させる場合とセルの両側の濃度比を一定に保ちつつ変化させる場合がある. ところで従来の実験は水溶液系でのみ行われてきた. 例えば有機溶媒系や含水率が極めて低い系では, 比誘電率が水の場合 ($\epsilon_s=78$ at 25°C) に比べて低い. このときは膜中のイオンの活量が著しく低下することから, 理論的取り扱いも従来とは異なったものになるはずである. 例えばメタノールを直接燃料とする燃料電池の場合等には非常に重要な問題となってくる. ここで, 誘電率が低下すると膜中の対イオンと副イオンの間にペアが生じるとする, Fuossのイオンペアの理論を導入する²⁶⁻³⁸⁾. Fig.7に示すように膜内の低分子カチオン/低分子アニオン及び低分子イオン/固定電荷間にイオンペアが生じ, さらに局所的に平衡が保たれているとすると, 有効膜固定荷電密度と膜中のイオン移動度はそれぞれ次式となる.

$$QC_x = \frac{C_x}{\frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} k'a^3 \exp \left\{ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a kT} \left[\epsilon_1 + \Delta \epsilon x'_2 V_2 / V \right] \right\} + 1} \quad (12)$$

$$\bar{\omega}_{\text{counter-ion}} = \frac{(\omega_{\text{counter-ion}, x_1} + \omega_{\text{counter-ion}, x_2}) / q^2}{\frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} \beta a^3 \exp \left\{ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a kT} \left[\epsilon_1 + \Delta \epsilon x_2 V_2 / V \right] \right\} + 1} \quad (13)$$

Fig.8 The values of Q in cation-exchange membrane and anion-exchange membrane with the various weight fraction of methanol. Solid lines are the theoretical results.

メタノール/水混合系に関して Q をFig.8に示す理論値と実験値はよく一致している。従ってメタノールの比誘電率が約30であるから、メタノールの増加とともに膜中の誘電率が減少し Q は低下し、見かけの荷電密度も低下する。また移動度の結果をFig.9に示すが、同様のことが言える。さらに n -プロパノール、メタノール、エチレングリコール、DMSO、水を用いて異なった物質に関して誘電率と QC_x の関係を求めFig.10に示す。理論値と実験値は比較的良好一致を示しており、誘電率の低下が有効荷電密度を低下させていると言える。

5. 荷電膜におけるプロトン伝導性

荷電膜中におけるプロトンは一般的に荷電膜の理論に従って膜内を移動する^{39~42)}。ただし移動に際してはプロトン1個ではなく、Fig.11aに示すヒドロニウムイオンとして膜内を移動する。ところでTable 2示すように含水率や厚みのほとんど変わらないハイドロカーボン系のカチオン交換膜(K-101)とパーフルオロカーボン系のカチオン交換膜(Nafion)におけるKClとHClの伝導度を比較すると、KClはハイドロカーボン系の方が大きいにもかかわらず、HClはパーフルオロカーボ

Fig.9 Mobility of ions in cation-exchange membrane and anion-exchange membrane with the various weight fractions of methanol. Solid lines are the theoretical results.

Fig.10 The values of Q in cation-and anion-exchange membranes with the various dielectric constants of the solvents. ●, ■, ◆, ▲ and ▼ respectively indicate the calculated results for membrane K-101 in water, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol, methanol and n -propanol. ○, □, ◇, △ and ▽ respectively indicate the calculated results for membrane A-201 in water, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol, and n -propanol. Solid and dotted lines are the theoretical results.

ン系の方が2倍以上大きい。このことはパーフルオロカーボン系におけるプロトンの伝導度が非常に大きいことにほかならない。媒体中におけるプロトン伝導性はFig.11aに示されるヒドロニウムイ

Fig.11 Proton transport mechanism

Fig.12 Water splitting mechanism

Table 2 Physicochemical properties of ion-exchange membranes

	K-101	Nafion
Effective charge density (mol/L)	0.68	0.29
Charge density (mol/L)	5.53	3.12
Water content (wt%)	24.4	29.6
Degree of hydration	0.20	0.34
Thickness (mm)	0.22	0.21
Conductivity (mS/cm)		
0.5mol/L KCl	93.9	36.4
0.5mol/L HCl	94.3	196.9

オンの移動の他に、Fig.11bに示されるような水素結合を利用した電荷の移動に基づく可能性も示唆される。プロトンの移動のメカニズムの解明は燃料電池用カチオン交換膜の設計上非常に重要な問題である。Fig.12に示すようにバイポーラ膜における水解離のメカニズムについて、膜のキャパシタンスとコンダクタンスの測定から得られた結果によると、電圧の印加により水素結合を介して

Fig.13 Current-voltage characteristics of surfactant adsorbed cation-exchange membrane compared to bipolar membrane and monopolar cation-exchange membrane under direct current (d.c.) forward and reverse bias conditions.

配向した水分子が水素イオンと水酸イオンに解離しプロトンが伝導すると考えることができる⁴³⁻⁴⁷。しかしFig.13に示されるようにカチオン交換膜の表面にアニオン交換性の界面活性剤を吸着させ電流／電圧特性を測定すると、膜正面が疎水性となり全く水の解離が生じず、完全な整流作用を示すダイオードになる。これらのことはプロトンによる電気伝導が複雑な機構からなっていることを示している。

6. おわりに

荷電膜中のイオンの挙動については今後分子動力学等と大型の計算機を使用してかなり明らかにされと考えられる。これらの成果に基づき新たに膜設計することは可能であろう。しかしながら工業的な意味で真に実用的な荷電膜とするには非常に多くの障害があると考えられる。現在ナノテクノロジーや遺伝子工学の技術的進展が著しいが、これらの手法により今後飛躍的に選択性、透過性、耐久性に富んだ荷電膜が生み出されるものと期待したい。

文 献

- 1) Helfferich F: Ion Exchange, McGraw-Hill, New York (1962)

- 2) 八幡屋正：エンジニアのためのイオン交換膜，共立出版，東京 (1982)
- 3) Miller C: *Nature*, **414** 23-24 (2001)
- 4) Morais-Cabral JH, Zhou Y and MacKinnon R: **414** 37-42 (2001)
- 5) Zhou Y, Morais-Cabral JH, Kaufman A and MacKinnon R: **414** 43-48 (2001)
- 6) 曾我部正博：蛋白質 核酸 酵素，**47** 590-599 (2002)
- 7) 葛西道生，田口隆久編：生物物理から見た生命像2 生体膜，吉岡書店，京都 (1996)
- 8) 茂木立志，神取秀樹：蛋白質 核酸 酵素，**44** 51-57 (1999)
- 9) 神取秀樹，加茂直樹：蛋白質 核酸 酵素，**47** 620-625 (2002)
- 10) Matsumoto H, Koyama Y and Tanioka A: *Langmuir*, **17** 3375-3381 (2001)
- 11) Matsumoto H, Koyama Y and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, **239** 467-474 (2001)
- 12) Jimbo T, Higa M, Minoura N and Tanioka A: *Macromolecules*, **31** 1277-1284 (1998)
- 13) 妹尾 学，阿部光雄，鈴木 喬：イオン交換—高度分離技術の基礎，講談社，東京 (1991)
- 14) Pusch W and Walch A: *Angewandte Chemie*, **21** 660-685 (1982)
- 15) 滝沢 章：膜，アイピーシー，東京 (1992)
- 16) Schloegl R: *Stofftransport durch Membrane*, Steinkopff, Darmstadt (1964)
- 17) Katchalsky A and Curran PF: *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard U. Cambridge, Massachusetts (1965)
- 18) Pusch W: *Desalination*, **59** 105-198 (1986)
- 19) Lakshminarayanaiah N: *Transport Phenomena in Membrane*, Academic, New York (1969)
- 20) 花井哲也：膜とイオン，化学同人，京都 (1978)
- 21) Higa M, Tanioka A and Miyasaka K: *J. Membrane Sci.*, **37** 251-266 (1988)
- 22) Higa M, Tanioka A and Miyasaka K: *J. Membrane Sci.*, **49** 145-169 (1990)
- 23) Higa M, Tanioka A and Miyasaka K: *J. Membrane Sci.*, **64** 255-262 (1991)
- 24) Higa H, Kira A, Tanioka A and Miyasaka K: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** 3433-3435 (1993)
- 25) Higa M, Tanioka A and Kira A: *J. Phys. Chem. B*, **101** 2321-2326 (1997)
- 26) Saito K, Tanioka A and Miyasaka K: *Polymer*, **35** 5098-5103 (1994)
- 27) Bockris JO'M and Reddy AKN: *Modern Electrochemistry 1*, Plenum, New York (1973)
- 28) Mafé S, Ramírez P, Tanioka A and Pellicer J: *J. Phys. Chem. B*, **101** 1851-1856 (1997)
- 29) Chou T-J and Tanioka A: *J. Membrane Sci.*, **144** 275-284 (1998)
- 30) Chou T-J and Tanioka A: *J. Phys. Chem.*, **102** 129-133 (1998)
- 31) Chou T-J and Tanioka A: *J. Membrane Sci.*, **144** 275-284 (1998)
- 32) Chou T-J and Tanioka A: *J. Phys. Chem.*, **102** 129-133 (1998)
- 33) Chou T-J and Tanioka A: *J. Phys. Chem. B*, **102** 7198-7202 (1998)
- 34) Chou T-J and Tanioka A: *J. Phys. Chem. B*, **102** 7866-7870 (1998)
- 35) Chou T-J and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, **212** 293-300 (1999)
- 36) Chou T-J and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, **212** 576-584 (1999)
- 37) Chou T-J and Tanioka A: *J. Electroanalytical Chem.*, **462/1** 12-18 (1999)
- 38) Onishi N, Osaki T, Minagawa M and Tanioka A: *J. Electroanalytical Chem.*, **506/1** 34-41 (2001)
- 39) Tanioka A, Kawaguchi M, Hamada M and Yoshie K: *J. Phys. Chem. B*, **102** 1730-1735 (1998)
- 40) Matsumoto H, Tanioka A, Murata T, Higa M and Horiuchi K: *J. Phys. Chem. B*, **102** 5011-5016 (1998)
- 41) Minagawa M, Tanioka A, Ramírez P and Mafé S: *J. Colloid & Interface Sci.*, **188** 176-182 (1997)
- 42) Kawaguchi M, Murata T and Tanioka A: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** 1351-1356 (1997)
- 43) Suendo V, Eto R, Osaki T, Higa M and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, **240** 162-171 (2001)
- 44) Suendo V, Minagawa M and Tanioka A: *J. Electroanalytical Chemistry*, **520** 29-39 (2002)
- 45) Suendo V, Eto R and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, **250** 507-509 (2002)
- 46) Osaki T and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, (2002) in press
- 47) Osaki T and Tanioka A: *J. Colloid & Interface Sci.*, (2002) in press

(受付 2002年6月24日 掲載決定 6月30日)