



膜という装置

谷岡研究室～有機・高分子物質専攻



谷岡 明彦 教授

生物は、生きていく為に絶えず栄養分や老廃物を体内に巡らせている。実はこれらの物質伝達で、膜が欠かせない役割を果たしている。細胞を包み込む膜が、特定の物質だけをすみやかに通過させることによって、生命活動は維持されているのである。

現在、人工の膜が開発され色々な分野で利用されているが、その性能は生体膜の足元にも及ばない。生体膜のように高度な機能を持つ人工膜を目指して、世界中の研究者達が日夜様々な研究を進めている。



谷岡研究室の研究テーマ

谷岡研究室では、有機高分子でできた膜を扱った研究を行っている。特に、イオン交換膜と呼ばれる膜が大きなテーマとなっている。

イオン交換膜とは一体どんなものでしょうか。イオン交換膜は、カチオン交換膜とアニオン交換膜の二つに大きく分類できる。カチオン、アニオンはそれぞれ陽イオン、陰イオンを指す言葉である。図1を見てもらいたい。カチオン交換膜を例にとって説明すると、この膜を形成している高分子の骨格が負の電荷を帯びており、骨格の隙間をカチオンが漂っていて、膜全体では電気的に中性になっている。膜の中と外のカチオンは膜全体の中性を保ちながら自由に入れ替わるので、この膜をカチオンを交換する膜という意味でカチオン交換膜と呼ぶ。アニオン交換膜では正負の電荷がカチオン交換膜と逆である。

さて、谷岡研究室では膜について、三方向からのアプローチを試みている。一つ目は既に膜が実

用化されている分野でのさらなる探求、二つ目は未だ解明されていない部分が多い膜に関する現象の解明、三つ目は今までにない新しい膜の製作である。まずは一つ目の研究から見ていこう。

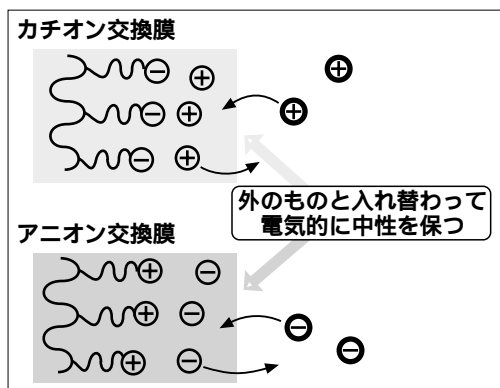


図1 イオン交換膜の模式図

既成の膜で新発見！

既に開発され利用されている人工膜に、フッ素系イオン交換膜（図2 a）というものがある。このフッ素系イオン交換膜は、図2 bにあるような、 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ という化学反応を使った燃料電池の心臓部に利用されている膜であり、カチオンである H^+ だけを反対側に通すカチオン交換膜である。フッ素系イオン交換膜は、他のカチオン交換膜と比べて H^+ の透過速度が非常に速いため、水素を使った燃料電池において現在最も高い性能を誇っている。そして水素を使った燃料電池は、環境に優しい電気自動車の電源として実用化に向けた研究が進められている。

更に谷岡研究室では、この膜に工夫を施して興味深い性質を発見している。その工夫とは、フッ素系イオン交換膜の骨組みの隙間に、 H^+ の代わりに銀イオン(Ag^+)を入れるというものだ。これにより天然ガス中に含まれる1-ブテン(C_4H_8)とブタン(C_4H_{10})から1-ブテンだけを通して分離させることのできる膜を作ることができる。1-ブテンは工業用に広く利用されているから、こうした性質を持つ膜は将来の活躍が非常に期待されるのだ。

しかし、いざこれらを普及させることになると問題が出てくる。それは廃棄された膜の処理の問題である。例えば、もし現在地球上を走っているのと同じ台数の自動車全てがフッ素系イオン交換膜を使った燃料電池で動くようになった場合、電気自動車のために必要になるフッ素の量は、現在世界中で使われているフッ素の総量の約3倍になる。当然、使用済みとなり廃棄されるフッ素系イオン交換膜の量も増えることになる。ところが、フッ素系イオン交換膜を焼却廃棄すると、毒性のあるフッ化水素ガス(HF)が発生してしまうのだ。現在は使用量が少ないために特別な廃棄方法はとられていないが、このまま放置すれば環境に優しいどころか害を及ぼすことになってしまう。もちろんフッ化水素ガスからフッ素を回収しリサイクルする方法も考えられてはいるが、コストがかかりすぎることもあり、フッ素系イオン交換膜の処理方法は確立されていないのが現状なのだ。

谷岡研究室では、将来的には燃料電池を使った自動車が普及すると予想している。そのため、環

境に優しいイオン交換膜を作ることが必要なのである。フッ素以外のハロゲンもフッ素同様有害ガスを発生するので、谷岡研究室ではハロゲンを含まない新しいイオン交換膜の開発を目指している。具体的には、炭素と水素を主成分としたものがフッ素系イオン交換膜の代替物となるのではないかと予想している。



凡例 以下それぞれのイオン交換膜について上図のように表す。

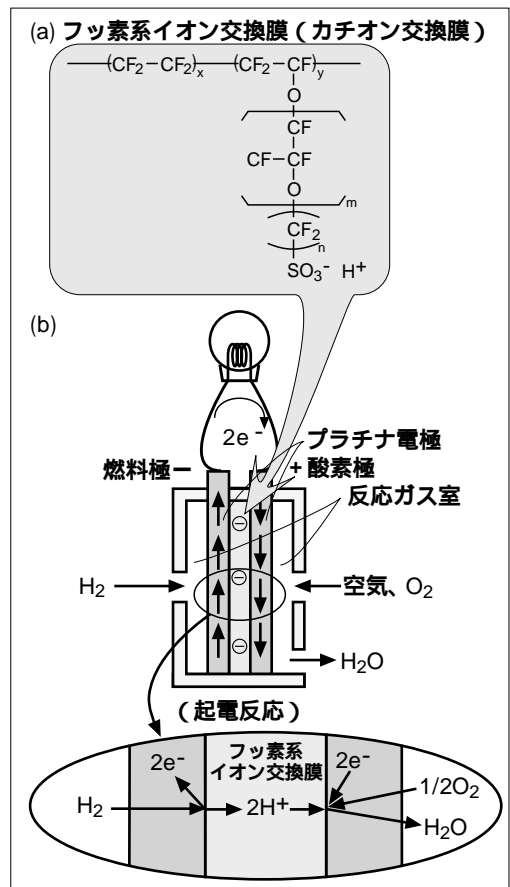


図2 燃料電池の模式図

また、具体的な利用方法は未だ見つかっていないが、市販されているカチオン交換膜の一種、ハイドロカーボン系イオン交換膜(図3a)にも面白い性質がある。谷岡研究室では、図3bのような装置を組み立てて実験を行ってみた。その結果、アミノ酸だけが膜を通り抜けて反対側の水溶液中に出たのだが、このときアミノ酸水溶液側のpHに関係なく、水溶液側のpHを下げるとアミノ酸の透過速度が非常に高くなり、上げると全く透過しなくなるという現象が起こることがわかったのだ。谷岡研究室では膜のこのような性質を「ゲート機構」と名づけた。

谷岡研究室ではさらにバイポーラ膜というものにも注目している。バイポーラ膜とは、カチオン交換膜とアニオン交換膜を貼り合わせたものであ

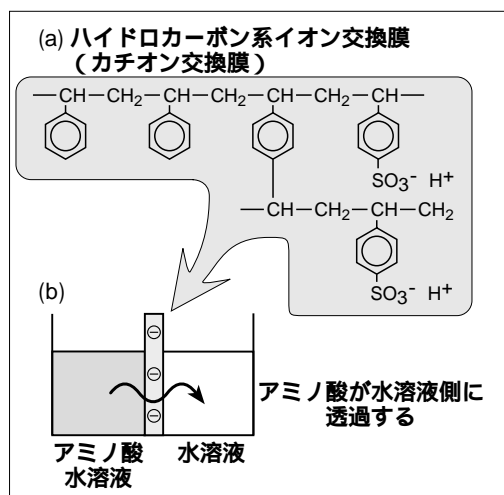


図3 アミノ酸分離実験の模式図

? なぜ? の研究

二つ目のアプローチに話題を移そう。一般に、企業内の研究所は利益に直結する新技術の発明に偏りがちである。谷岡先生はそれを受けてこう語る。

「大学の研究室は、ただ新しい技術を作り出すだけでなく、既存の技術のメカニズムを解明するような基礎的な研究をするべきである。」

今までの材料開発では、既存の材料の性質は知られていても、どうしてその性質が現れるのかがあまり知られていなかった。そのため新しい材料

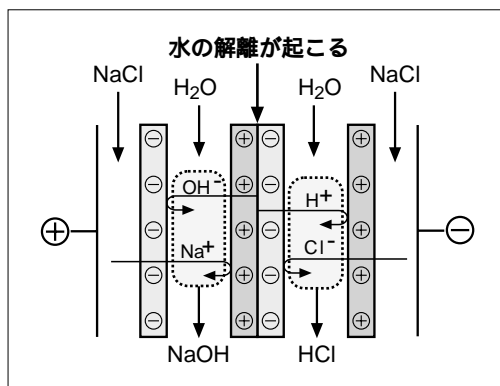


図4 バイポーラ膜の利用

り、現在NaOHとHClを同時に作り出す装置の中で利用されている。

この装置にはバイポーラ膜のどのような性質が利用されているのだろうか。バイポーラ膜を水溶液に浸してアニオン側から高電圧をかけるという操作を行う。すると、貼り合わされた2枚のアニオン交換膜とカチオン交換膜の境界面で、膜が浸されている水溶液中のH₂OがH⁺とOH⁻に分解するのだ。この現象を利用して、図4のような装置が組み立てられ、実用化に至っているのである。

谷岡研究室ではこの装置に、水の代わりに様々なアルコール類を入れた実験を繰り返した。その結果、メタノール(CH₃OH)が非常に良く分解することを発見した。メタノールを原料に使うことにより、この装置では医薬品の原料になるナトリウムメトキシド(CH₃ONa)も作ることができるのだ。

は半ば偶然に生まれてくるものだった。しかし、メカニズムがより深く解明されるようになれば、それを新しい材料開発へのステップとすることができ、より高度で確実な研究ができるようになるのである。

具体的な研究の内容に入っていこう。前章で述べてきた話題から、例を引くことにする。

まずはフッ素系イオン交換膜による1-ブテンとブタンの分離についての研究だ。このメカニズムを調べるために、例えば物質がどれほど膜を通り

抜けやすいか（拡散係数）を調べる。また、膜の表面にある物質がどれだけ吸い付けられるか（吸着量）を調べる。膜の表面に多く存在している物質は膜の中に入りやすいので、これは透過速度の違いを説明する手がかりとなる。さらに、吸着量の違いが分子や膜の中のどの構造から出てきているかを説明するために、分子軌道法で調べる。現在はこれらの手法を用いて基礎的な研究を進めているところである。

次に、ハイドロカーボン系イオン交換膜によるアミノ酸の分離についての研究である。アミノ酸が膜を透過するメカニズムについて、従来は膜の中を物質が通り抜けるときに拡散係数の違いによってアミノ酸だけがより多く反対側に出てくると考えられていた。しかし、谷岡研究室に所属する技官の発見により、アミノ酸は全く違ったプロセスを経て膜を透過することが明らかになった。

具体的にはどのようなプロセスなのだろうか。図5を見て欲しい。アミノ酸水溶液中のアミノ酸分子は、 COO^- 基が膜の中のカチオンである H^+ に引き寄せられて膜に近づき、 H^+ と結合して COOH 基になる。次にアミノ酸分子は膜の中に入るが、この時、膜や水溶液中の電気的なバランスを崩さないように、アミノ酸分子と入れ替わりに H^+ イオンがアミノ酸側の水溶液に出る。最後にアミノ酸分子は膜の反対側の水溶液に出るのだが、この時、そこを満たしている水溶液の中に H^+ が多い場合には、アミノ酸分子は H^+ と結合したままの形で膜の外に出て、入れ替わりに H^+ が膜の中に入る。 H^+ が少ない場合には、アミノ酸分子は H^+ を膜の中に置いて出て行く。

ここで注目すべきなのは、アミノ酸分子が膜の反対側に出る時に、そこを満たしている水溶液中の H^+ の量、すなわちpH条件によって起こる反応が異なるということである。ここにゲート機構の秘密が潜んでいる。 COO^- 基と H^+ は電気的に引き合っているので、 H^+ が離れる反応は、 H^+ が結合する反応やイオンが入れ替わる反応に比べて圧倒的に時間のかかる反応である。そのため、アミノ酸側に比べて水溶液側の H^+ が少ない、すなわちpHが大きい場合にはアミノ酸の透過速度は落ち、逆の場合には非常に速やかに透過することが説明できるのだ。

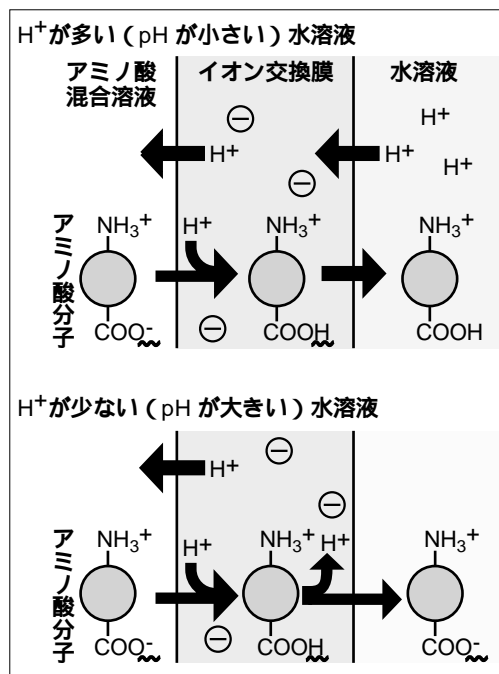


図5 アミノ酸が膜を通り抜ける仕組み

バイポーラ膜で、アニオン側から高電圧をかけると水が H^+ と OH^- に分解する反応では、反応自体は以前から知られているが、そのメカニズムについては未だ解明されていない。これも谷岡研究室の研究課題の一つである。

しかし、この研究については非常に難しい問題がある。それは、水の解離がアニオン交換膜とカチオン交換膜の境界面で行われているということである。つまり、境界面の様子やそこで起こる反応をある方向から顕微鏡などで直接観察しようとする時に、それらは全て、どちらかの側の膜が邪魔になってしまうのである。かといって貼り合わされたカチオン交換膜とアニオン交換膜を剥がせば、それはもはやバイポーラ膜ではなくなってしまふ。そのため「孫の手で服の上から背中を掻く」ような方法に頼らざるを得ない。間接的な観察しかできないのだ。

現在はバイポーラ膜に直流・交流の電圧をかけ、電流電圧特性やインピーダンス、キャパシタンス、コンダクタンスを測定して他のイオン交換膜と比較することにより、他の膜との違いを見いだす試みが進められている。



新しい膜作り

三つ目のアプローチとして谷岡研究室が用いている膜作りの手法は、エレクトロスプレーディポジション法(ESD)と呼ばれるものである。図6の模式図を見て欲しい。この装置の最も基本的なつくりは膜の材料を毛細管の先から噴出し、それを下に置いた基盤で受け止めるというものである。そして毛細管と基盤の間に3500～4000Vの電圧をかけると、毛細管の先から出た材料は細かい飛沫となってシャワーのように降り注ぎ、見事に厚さ数ミクロンの薄膜が完成することになる。

ESDは、材料を蒸気にして基盤に定着させる蒸着法が適さないような、分子量の大きな物質の薄膜を製作するのに使われる。そこで谷岡研究室ではさらに一歩進めて、DNAやたんぱく質といった、今まで試みられていなかった分子量が数百万から数千万の非常に大きな分子を配列した薄膜作りに挑戦している。これらの薄膜は、遺伝子診断で分析機にかけるためのサンプルへの利用が期待されている。しかし、現段階ではあまりに材料の分子量が大き過ぎて、材料の飛沫の大きさにムラができて均一な膜が作れないため、実用化には至っていない。しかし谷岡研究室ではそのムラに注目し、かける電圧や基盤の状態、毛細管と基盤の間の距離など条件を様々に変えることにより、同一のたんぱく質やDNAの分子が基盤の上でどのように配列を変えるかを調べている。実験の結果現れる分子の配列は、実に多様で興味深い。谷岡先生は、「この研究はほとんど趣味のようなもので、何に使えるのかはわからないが、大きな分子を使って構造を制御した膜が作れるのではないかと夢を語っておられた。

実現を目指して裏付けのための基礎的な実験及び理論立てが進められている膜もある。この膜は、20世紀の未解決問題と呼ばれる問題に関わるものである。その問題とは、どうしたら物質が吸着しない表面が作れるかということである。具体例を挙げると、医学で言えば、血液が沈着しない人工血管を開発するという課題であり、海水の淡水化で言えば、海水に含まれる不純物がイオン交換膜に沈着して性能の劣化が起こる現象をどう防ぐかという問題になる。世界中の、様々な分野の研究者達がこれらの問題の解決に向けて取り組んでいる。谷岡研究室もそのような研究室の一つで、プラスとマイナスの両方の電荷を持つ両性イオンを膜の表面に取り付けることにより吸着が防げるのではないかとという仮説を立てている。

ここで述べてきたような新しい膜は大きな可能性を秘めており、まさに将来が期待されている。

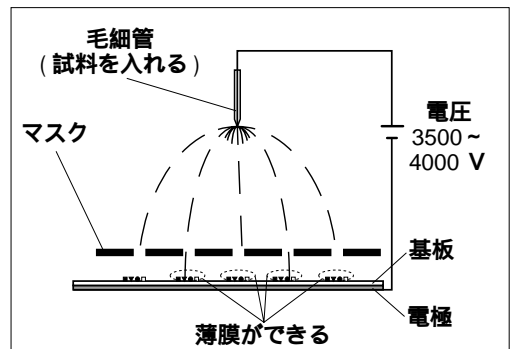


図6 ESDの模式図

取材中に、谷岡先生はこんなお話をして下さった。谷岡先生が知人の研究者に、今回の取材でフッ素系イオン交換膜に触れ、学生が興味を示したことを話されると、その方は非常に喜ばれたそうである。我々若い世代が興味を示せば、時代の流れがその方向に変わっていくというのが谷岡先生をはじめとする現役の研究者達の信ずるところのようである。先生方の期待の重みを感じるととも

に、次の時代を担う者としての確かな実感を感じることができ、非常に充実感のあるひとときであった。

最後に、お忙しい中このような取材を実現させて下さった谷岡先生に深く感謝を申し上げます。

(森 珠実)