

# 最近の高分子膜における研究について～膜電位の視点から～ Recent Research in Polymeric Membranes -Membrane Potential-

三好 梨沙・仲西 正  
Risa Miyoshi and Tadashi Nakanishi  
(お茶の水女子大学)

## 1. はじめに

高分子膜は、製塩、食品製造、純水製造、防湿、人工透析など、また近年では、生活環境保全の必要性が高まり、水処理システム<sup>1)</sup>などでも広く用いられている。膜分離技術は、省エネルギーに加え、操作性やコスト面で有利なため応用範囲が広く、今後のさらなる発展が期待される<sup>2)</sup>。

私は、昨年度の卒業論文として「荷電PVA(ポリビニルアルコール)膜の2価金属塩に対する選択透過性」について研究報告を行った。前号で述べたとおり、様々な塩水溶液に対する荷電PVA膜の膜電位を、塩濃度を変えて測定し、データをTMS固定電荷膜理論<sup>3)</sup>に基づいて解析した。結果より、膜中でのカチオンの脱水和、カチオンと膜基質との相互作用、膜の脱膨潤の存在が示唆された。今後は、膜電位測定と合わせて透過係数測定も行い、解析をすすめる必要があると考えている。

膜電位の測定は、荷電膜のイオン輸送特性を決定する重要な方法であり、卒業論文で用いた解析以外にも、種々の視点で研究が行われている。今後の研究の参考とするため、膜電位に関する最近の論文をいくつか読んだが、その中から2つを以下に紹介してみたい。

## 2. カチオン交換膜の膜電位と電解質透過

卒業論文では、膜電位の測定時間依存については考慮しなかった。また、卒業論文の結果から、透過係数測定の必要性が生じた。これらの事項に関する、Barragánらの論文<sup>4)</sup>を紹介する。

Barragánらは、カチオン交換膜で仕切られた、異なる濃度の1-1型電解質溶液からなる2つのセル系を考え、膜電位の時間変化から、電解質流束と膜の透過係数を決定する方法を示した。電解質としてKClを、カチオン交換膜として市販の61CZL386膜を使用し、2つの電解質濃度条件(以下(a),(b)参照)について膜電位測定を行った。

### 条件(a)について

20°Cで、初期濃度が $10^{-4}$ Mと $10^{-2}$ Mの2つのKCl水溶液を0, 51, 150, 261, 375rpmで攪拌したときの膜電位の時間変化と、25°Cで、初期濃度が $10^{-3}$ Mと $10^{-1}$ Mの2つのKCl水溶液を52, 90, 150, 230, 260, 350rpmで攪拌したときの膜電位の時間変化を測定した。後者の結果をFig. 1に示す。両者とも全ての攪拌条件のもとで、時間の経過に伴い膜電位が減少した。また、膜面に接する溶液の攪拌速度が増加すると、膜電位の減少速度が大きくなる傾向が見られた。

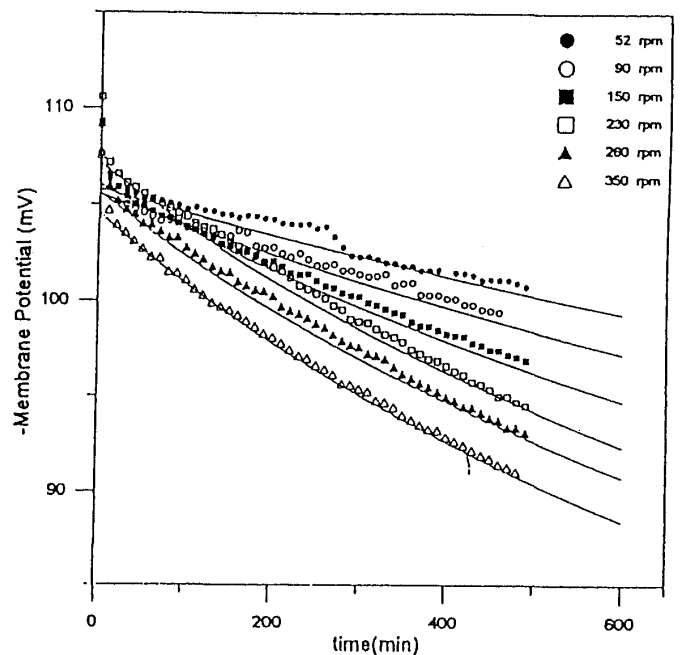


Fig.1 攪拌速度を変化させたときの25°Cにおける膜電位(初期濃度 $c_1^0=10^{-3}$ M,  $c_2^0=10^{-1}$ M)

### 条件(b)について

20°Cで、低濃度側を $10^{-4}$ Mに保ち、高濃度側を $10^{-4}$ – $10^{-2}$ Mにしたとき、また、25°Cで、低濃度側を $10^{-3}$ Mに保ち、高濃度側を $10^{-3}$ – $10^{-1}$ Mにしたときの膜電位を測定した。どちらも、濃度の増加に伴って膜電位は上昇し、同濃度においては低温の方が膜電位は大きくなった。

起電力  $\Delta \phi^*$  の浸透圧差  $\Delta \Pi$  に対する傾きがわかっているとき、膜相におけるカチオンの輸率  $\bar{i}_+$  は下の近似式を用いて見積もることができる<sup>6)</sup>。ここで、 $c$  は外部塩濃度である。

$$\bar{i}_+ \approx Fc \left[ -\frac{d(\Delta \phi^*)}{d(\Delta \Pi)} \right]$$

測定結果より、濃度の増加に伴って  $\bar{i}_+$  は小さくなることがわかった。これは、高塩濃度における膜の選択性の低下によるものである。 $\bar{i}_+$  の濃度依存性を、実験式  $\bar{i}_+ = t_+^0 + (t_+^1/c)$  で表せるものとし、この式を結果にフィットさせ、 $t_+^0$ 、 $t_+^1$  を決定し、以下の解析に用いた。

$c_1$ 、 $c_2$  をそれぞれセル中の溶液濃度とし、セル体積を  $V_1$ 、 $V_2$ 、初期濃度を  $c_1^0$ 、 $c_2^0$  とすると、膜電位  $\Delta \phi$  と膜系透過係数  $P_{ms}$  に関して下式が成立する。

$$-\Delta \phi = \frac{RT}{F} \left[ (2t_+^0 - 1) \ln \frac{c_2}{c_1} - 2t_+^1 \left( \frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} \right) \right]$$

$$\frac{Vc_2 - n^0}{V_1} = \frac{n^0 - Vc_1}{V_2}$$

$$= (c_2^0 - c_1^0) \exp \left\{ - \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) AP_{ms} t \right\}$$

ここで、 $V = V_1 + V_2$ 、 $n_0 = V_1c_1^0 + V_2c_2^0$  である。膜両面の濃度の時間依存性を考慮すると、膜系透過係数、初期濃度、およびセル体積の関数として膜電位の時間依存性を示す式が得られる。この式を膜電位の実験値にフィッティングさせ、膜系透過係数  $P_{ms}$  を決定した。

Fig. 2に、 $10^{-3}$ - $10^{-1}$ M、 $10^{-4}$ - $10^{-2}$ Mの濃度範囲における攪拌速度の関数として表した  $P_{ms}$  の結果を、それぞれ、黒丸、白丸で示した。攪拌速度の増加に伴って  $P_{ms}$  は増加した。これは、攪拌により濃度分極効果が減少したためと考えられる。

分極層の厚さ  $\delta$  に対する攪拌速度  $v$  の影響が

$$\delta = \frac{\delta_0}{1 + \alpha v}$$

で考慮できるとすると、膜系の抵抗が2つの分極層の抵抗と膜の抵抗の和に等しいことから、膜系透過係数は

$$P_{ms} = \frac{P_m(1 + \alpha v)}{1 + \alpha v + \frac{2P_m}{P_1^0}}$$

と表される。 $v$  に対する  $P_{ms}$  の実験結果に上式をフィッティングし、膜自身の透過係数  $P_m$ 、係数  $\alpha$ 、攪拌速度0における分極層の透過係数  $P_1^0$  をパラメータとして決定し、Fig. 2にデータとともに理論曲線を示した。得られた  $P_m$  は低濃度範囲でより大きくなり、ほぼ  $10^{-4}$  cm/s と見積もられた。

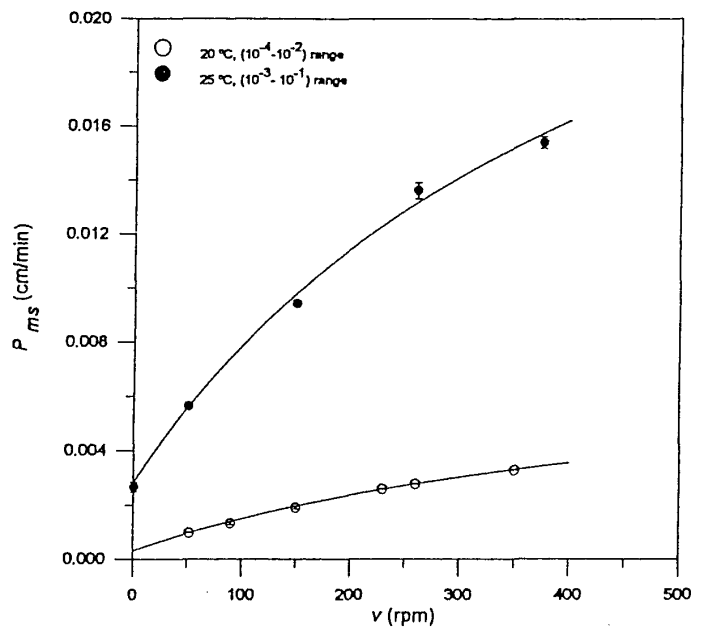


Fig. 2 攪拌速度に対する膜系透過係数  $P_{ms}$

### 3. 有機溶媒中の荷電膜における膜電位

次に、有機溶媒中での荷電膜の膜電位について、Taniokaらの論文<sup>6)</sup>を紹介する。

固定電荷基が膜中に均一に分布し、外溶液の電解質の平均活量係数の影響が無視できると考えられれば、荷電膜の膜電位はDonnan平衡とNernst-Planck式で理論的に扱うことができる<sup>7)</sup>。Teorell, Meyer, Sieversの研究により、異なる濃度の水溶液の入った2つの浴を隔てる膜の電位差は、膜界面のDonnan電位と、膜中の拡散電位の和で表されるが、このことは電

解質-有機溶媒にも有効であることは明らかである。

水溶液中の荷電膜におけるイオン輸送については、数多く研究されてきたが、電解質-有機溶媒系の研究は限られており、輸送現象の解明は十分ではない。そこで、彼らは5種類の溶媒を用い、臭化リチウムに対するカチオン、アニオン交換膜の膜電位を測定した。

測定には、水、そして有機溶媒として、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、メタノール、n-プロパノールを用いた。膜としては、スルホン酸基を持つ共重合体からなるカチオン交換膜、四級アミン基を持つ共重合体からなるアニオン交換膜を用いた。片方のセルの溶液濃度を $10^{-3}M$ に固定し、他方を $10^{-3}$ - $2.0M$ に変化させ、 $20^{\circ}C$ における膜電位を測定した。Fig. 3に、カチオン交換膜の測定値を白抜きシンボルで示す。

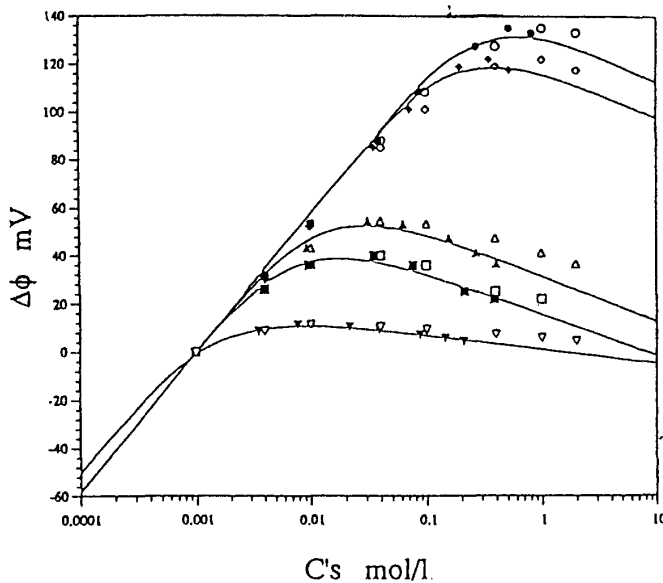
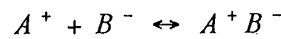


Fig. 3 カチオン交換膜の膜電位 (○ water, □ dimethyl sulfoxide, ◇ ethylene glycol, △ methanol, ▽ n-propanol)

通常、水溶液中における電解質の平均活量係数は1として取り扱われるが、有機溶媒中では誘電率が低いので、非理想性は無視できない。そこで、以下に示すイオン対形成を考慮した

Fuossの式<sup>8)</sup>を用いて、外溶液中の実効濃度Xを見積もった。



$$K_A = \frac{[A^+B^-]}{[A^+][B^-]} = \frac{C_s - X}{X^2}$$

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} a^3 \exp(b)$$

$$b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s akT}$$

ここで、 $K_A$ は会合定数、 $X$ は実効濃度、 $C_s$ は外溶液中の電解質濃度、 $\epsilon_s$ は溶媒の誘電率、 $\epsilon_0$ は真空誘電率、 $a$ は接触距離である。イオン対形成を考慮した実効濃度を用いて表した膜電位を、黒塗りのシンボルでFig. 3に示した。実効値では、Donnan電位に基づく計算値とよく一致している。その理由の一つとして、電解質の平均活量係数は1ではなく、特に高濃度域において、外溶液中のイオン対の量が90%にまで上がっていることがあげられる。

さらに、イオン対形成の概念を採用して、膜中での荷電基と対イオンの会合効果によって起こる非理想性を考えるため、Donnan平衡とNernst-Planck式を実効値で表した膜電位結果にフィッティングし、有効電荷密度と膜中でのカチオンとアニオンの移動度比を見積もった。膜中の荷電基が、副イオンよりも対イオンの移動性に、より影響を与える<sup>7)</sup>ことは一般に良く知られているところであり、実際にカチオン交換膜においてはカチオンが、アニオン交換膜においてはアニオンが動きにくいという結果になった。また、膜相中での対イオンと固定荷電基間距離 $a'$ 、膜電荷密度の会合定数の影響を示す定数 $k'$ を用いた、イオン対形成に対するFuossの式に基づく簡単なモデルを使用して、有効電荷密度 $QC_x$ を見積もった。

$$QC_x = \frac{C_x}{\frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} k' (a')^3 \exp\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a' kT \epsilon_s}\right) + 1}$$

$Q$ を上式を用いて計算し、誘電率の関数としてFig. 4に示した。

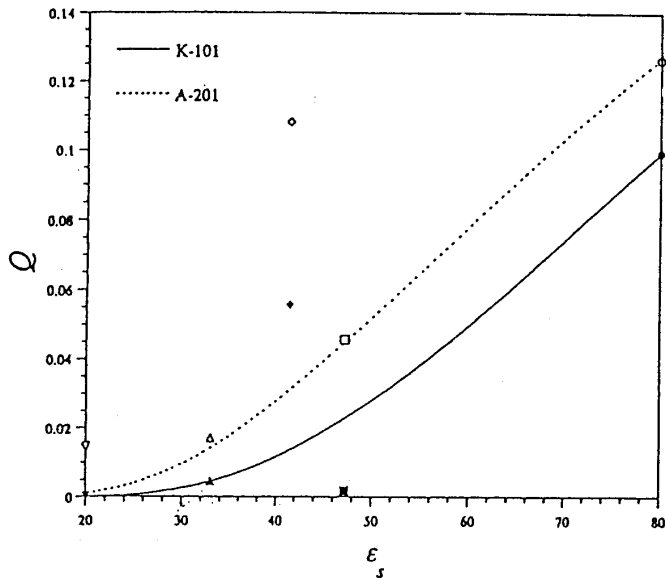


Fig. 4 カチオン, アニオン交換膜のQ値. 曲線は理論値. 記号はFig. 3参照.

カチオン交換膜は実線で, アニオン交換膜は破線で表し, 膜電位測定 of 解析より得られた実効電荷密度より算出したQはシンボルで示した. ジメチルスルホキシドとエチレングリコールで, 理論値と大きな差が見られる. これは, ジメチルスルホキシドのイオン溶媒効果がカチオンとアニオン間で大きく違うこと<sup>9)</sup>, エチレングリコールは親水基を2つ持つためと考えられる.

以上のことから, 有機溶媒中におけるイオン対形成は, 膜電位や有効電荷密度に大きな影響を与えることがわかった.

#### 4. 終わりに

膜電位や透過係数の測定における, 分極層の影響, そして低含水率膜中の多価イオンなどを扱う場合に考慮すべきイオン対形成の問題を紹介した. 実測した膜電位挙動の理想性からのずれを定量的に説明した研究例として, 興味深いものと考えられる.

#### 文献

- 1) 木村尚史, 最近の膜による水処理技術, 膜, 23(5) (1998) 226.
- 2) 高分子学会編, 分離輸送機能材料, 共立出版, 1992, 第1章, p.1-7.
- 3) 花井哲也, 膜とイオン, 化学同人, 1978.
- 4) V.M. Barragán, C. Ruíz-Bauzá, Membrane potentials and electrolyte permeation in a cation-exchange membrane, J. Membr. Sci. 154 (1999) 261.
- 5) G. Krämer, A. Schmitt, R. Varoqui, Electrochemical membrane properties in relation to polarization at the interfaces during electrodiagnosis, J. Colloid Interface Sci. 66(3) (1978) 516.
- 6) Tzu-Jen Chou, Akihiko Tanioka, Membrane potential across charged membranes in organic solutions, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7198.
- 7) N. Lakshminarayanaiah, Equations of Membrane Biophysics, Academic Press, Orlando, FL, 1984.
- 8) R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 5059.
- 9) Y. Marcus, Pure Appl. Chem. 55 (1983) 977.