

## 9013 外部塩濃度の変化によるイオン交換膜の性状

田坂 雅保(信州大学)

イオン交換膜の対イオンの輸率が1である場合、外部塩濃度に対する膜の化学組成は、ほとんど変化なく同一である。しかし、外部塩濃度が変化し、膜内膨潤圧が大きく変化すると、膜内における対イオンの移動度やイオン状態が変化し得ることから、最近イオン交換膜の外部濃度依存性が注目を浴びようになってきた。本研究では、架橋度と電荷密度の異なるアニオン交換膜を用いて、外部塩溶液濃度の変化による膜抵抗と bi-ionic potential (BIP) の影響について検討した。

アニオン交換膜としては、炭化水素系膜 STA-1~5 (旭化成試作)、Neosepta<sup>®</sup> AM-3 (徳山曹達)、炭化フッ素系膜 IE-DF 17 (東ソー)、自作の4ビニルピリジーン-スチレン共重合体膜 KSA を使用した。BIP の測定は、KCl/膜/KIO<sub>3</sub> 系において濃度を0.001から 0.1 mol/kg の範囲でカロメル電極を用いて行った。抵抗測定は、YHP の LF インピーダンスアナライザー 4192A を用いて、周波数を 5 から 1000 Hz まで変化させて行った。

Bi-ionic potential の絶対値は、すべての膜について、対イオンの輸率が1の範囲内でも濃度の増加とともに増大した。また、BIP の絶対値は、膜中の電荷濃度の比率が高い程、膜中の含水率の比率が低い程、そして膜母体である炭化水素の比率が高い程大きな値を示した。炭化フッ素系膜 IE-DF 17 について、BIP の値を含水比率や固定電荷濃度の値の似かよった炭化水素系膜と比較してみると、同程度かまたはむしろ低い値を示した。炭化水素系の膜では、炭化水素の一部が膜内液層に溶解しているのに対して、炭化フッ素系膜では、膜が逆ミセル構造をとっているためか疎水性の膜母体のイオン状態への影響が弱く、BIP の値も低いように見える。BIP の値は、膜内の対イオンの移動度の比と、膜内と外部溶液相との間の標準化学ポテンシャル差が大きく影響していると考えられる。膜内のイオンの移動度比を推定するために膜抵抗の外部溶液濃度依存性をYHP の LF インピーダンスアナライザー 4192A を用いて 5~1000 Hz で測定した。膜抵抗は、周波数の増加とともに減少する傾向を示した。外部濃度が 0.1 mol/kg 以下では、対イオンに対する選択性が理想的で、膜内の副イオンは事実上無視でき、組成は一定と見なせる。しかし、すべての場合において膜抵抗は外部塩濃度の増加とともに大きく減少している。対イオンの違いによる膜抵抗の外部用液濃度依存性から、膜内対イオンの移動度比の外部濃度依存性を推定し BIP への寄与を見積もった。BIP の外部濃度依存性は、移動度比の変化だけでは説明できず、標準化学ポテンシャル差の変化の寄与の大きいことが明らかになった。



## 9013 外部塩濃度の変化によるイオン交換膜の性状

田坂 雅保 (信州大学)

## 1. 研究目的

イオン交換膜の対イオンに対する輸率が理想的で1である場合、外部塩濃度が変化しても、膜の化学組成はほとんど変化なく一定である。しかし、外部塩濃度が変化すると、膜内の膨潤圧は変化し、膜内における対イオンの移動度やイオン状態が変化し得ることから、最近、イオン交換膜の外部溶液濃度依存性が注目をされるようになってきた。<sup>1,2)</sup> 本研究では、架橋度と電荷密度の異なるアニオン交換膜を用いて、外部塩溶液濃度の変化による膜抵抗と bi-ionic potential (BIP) の影響について検討することを目的とする。

## 2. 研究方法

アニオン交換膜系について、bi-ionic potential と膜抵抗の外部塩溶液濃度の変化による影響を実験的に求め、両者を比較検討することにより解析した。

## 2. 1. アニオン交換膜

アニオン交換膜として、窒素を含む環状化合物からなる炭化水素系アニオン交換試作膜 STA-1, 2, 3, 4, 5 (旭化成)、市販のアニオン交換膜 Neosepta<sup>®</sup> AM-3 (徳山曹達)、市販の炭化フッ素系アニオン交換膜 Tosflex<sup>®</sup> IE-DF 17 (東ソー)、及び自作の4-ビニルピリジーン-スチレン共重合体膜 KSA-10, 15, 20, 25, 30 (数字は4-ビニルピリジンの重量%を示している)を使用した。膜 STA-1, 2, 3 は架橋剤ジビニルベンゼン (DVB) を4%を含んでいるが交換容量に差があり、膜 STA-4 と STA-5 はそれぞれ8%と16% DVBを含んでいる。これらの膜の基本的な性質が表1に示してある。

## 2. 2. Bi-ionic potential 測定

Bi-ionic potential 測定は、アクリル樹脂製の半セルの間に膜を取り付け(1)式に示すように、膜の両側に同一濃度の溶液を入れ、セルを構成して行った。

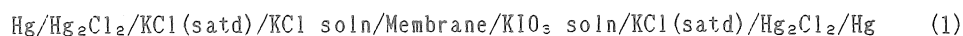


Table 1. The properties of anion-exchange membranes.

Membr	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Transport number of anions*	Water content (g H <sub>2</sub> O/g dry Cl-membr)	Ion-exchange capacity (mmol/g dry membr without anions)	Molality of fixed charges (mmol/g H <sub>2</sub> O)
STA-1	96	0.98	0.06	0.31	5.17
STA-2	104	0.99	0.14	1.13	8.04
STA-3	118	0.98	0.23	1.78	7.73
STA-4	90	0.98	0.10	1.09	10.90
STA-5	101	0.99	0.11	1.05	9.55
AM-3	111	0.98	0.17	1.65	9.71
IE-DF-17	230	0.98	0.17	0.56	3.29
KSA-10	640	0.95	0.05	0.08	0.32
KSA-15	780	0.97	0.36	0.52	1.45
KSA-20	1210	0.97	0.36	0.89	2.49
KSA-25	690	0.96	0.14	0.63	4.38
KSA-30	990	0.92	1.04	0.33	0.32

\* Calculated from the membrane potential in 0.1//0.2 mol/kg KCl system.

膜の有効面積は  $0.79 \text{ cm}^2$  で、膜面上の拡散相を取り除くために、膜の両側からノズルを通して溶液を吹きつけるように流した。溶液の流速は  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  で溶液温度は  $25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  で行った。膜の両側の濃度は  $0.001$  から  $0.1 \text{ mol/kg}$  とした。

電位差の測定には、直流トランジスタ検流計 2709 (横河電機製作所)、万能直流電位差計 PD (島津製作所)、直流精密電流電源 2854 (横河電機製作所) を使用した。塩溶液と飽和 KCl 溶液との間の液間電位の補正は Henderson の式を用いて見積もると  $0.67 \text{ mV}$  以下なので無視して取り扱うことにした。

### 2. 3. 膜抵抗測定

膜をアクリル樹脂製の半セルの間に取り付け、 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  の炭素電極を用いて抵抗測定を行った。抵抗測定は、LF インピーダンスアナライザー 4192A (横河ヒューレットパカード) を使用し、 $5 \sim 1000 \text{ Hz}$  の周波数で行った。

## 3. 研究結果

### 3. 1. Bi-ionic potential の実験結果

図1に膜 STA-1~5 についての KCl//KIO<sub>3</sub> 系の bi-ionic potential の結果が示されている。交換容量は低いが、含水量が小さく、疎水性炭化水素の膜母体の影響が大きい膜

STA-1 の値がもっとも大きい。そして、交換容量も含水量も互いに近い STA-2, 4, 5 を比較すると、架橋度を示す DVB の%が 4, 8, 16 と増加するに連れて BIP の値も増加していることがよく現われている。含水量が最も高く、外部溶液中との差が少ないと考えられる STA-3 の場合が BIP の値が最も小さくなっている。

図2に Neosepta<sup>®</sup> AM-3 と Tosflex<sup>®</sup> IE-DF 17 についての BIP の結果を示した。

図3に膜 KSA についての BIP の結果が示されている。膜 STA-1 と同様に、含水量が小さく炭化水素の影響が大きいと考えられる KSA-10 の場合には、BIP の大きな値が観測されている。

### 3. 2. 膜抵抗の測定結果

図4に LF インピーダンスアナライザー 4192A を用いて周波数を 5 から 1000 Hz まで変化させたときの膜 STA-1 について抵抗の変化を示した。溶液は、0.001 から 0.1 mol/kg の KCl である。この濃度範囲では、対イオンの輸率は1であるので、膜抵抗への副イオンの影響は無視できると考えられるが、濃度の増加とともに膜抵抗が減少しているのがよく分かる。また、周波数の増加とともに膜抵抗は減少する傾向を示しているが、その変化はあまり大きくない。

図5と6に、膜 STA-2 についての KCl と KIO<sub>3</sub> 溶液についての結果を示した。膜 STA-1 の場合と同様に、溶液抵抗は濃度の増加とともに減少している。しかし、周波数の変化による膜抵抗の変化は膜 STA-1 の場合よりも大きく、また、KCl のときの方が KIO<sub>3</sub> よりも変化が大きくなっている。このような傾向は、膜 STA-3, 4, 5 についても同様に観測された。

電気透析などのように直流電圧下での性状は、5 Hz の値に近いものと思われる。図7に周波数 5 Hz のときの KCl と KIO<sub>3</sub> 溶液のときの膜抵抗値の比較を、膜 STA-1~5 について示してある。また、同様な結果が、Neosepta<sup>®</sup> AM-3 と Tosflex<sup>®</sup> IE-DF 17 について図8に示した。

周波数の変化に対応する変化が小さくなり、一定値に近くなっている 1000 Hz での膜抵抗の外部濃度依存性を、膜 STA-1~5 については図9に、Neosepta<sup>®</sup> AM-3 と Tosflex<sup>®</sup> IE-DF 17 については図10に示した。いずれの場合も、膜を含まない水溶液系の場合と同様に、KIO<sub>3</sub> の方が KCl よりも抵抗は大きな値も示している。

## 4. 考察

Bi-ionic potential や膜抵抗は、実験結果からも明らかなように、対イオンの輸率が1で膜内組成が変化しないにもかかわらず、外部溶液濃度が変化すると大きな変化を示している。非平衡の熱力学を bi-ionic potential に適用すると、(2)式が得られることが

知られている。<sup>3)</sup>

$$\begin{aligned}
 -\Delta\psi = & \frac{1}{F}(\tilde{\Delta}\mu_2^\circ - \tilde{\Delta}\mu_1^\circ) + \frac{1}{F}\{v_2\tilde{\Delta}P(\delta) - v_1\tilde{\Delta}P(0)\} \\
 & + \frac{RT}{F}\ln\frac{\alpha_1(0)\bar{a}_2(\delta)}{\bar{a}_1(0)\alpha_2(\delta)} + \frac{RT}{F}\ln\frac{z_1\bar{c}_1(0) + z_3\bar{c}_3(0)}{z_2\bar{c}_2(\delta) + z_3\bar{c}_3(\delta)} \quad (2)
 \end{aligned}$$

ここで、 $F$  は Faraday 定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $\tilde{\Delta}\mu_i^\circ$  は膜相と外部溶液相との間の  $i$  成分の標準化学ポテンシャル差： $\bar{\mu}_i^\circ - \mu_i^\circ$ 、 $\tilde{\Delta}P$  は膜相と外部溶液相との間の圧力差、 $\alpha_i$  は活量、 $z_i$  は移動度、 $v_i$  は部分モル体積、 $\bar{c}_i$  は膜相における濃度、 $\delta$  は膜厚を示す。(0)と( $\delta$ )膜の両面を示し、上付きの横棒は膜相を示す。下付きの 1、2、3 はそれぞれ2種類の対イオンと副イオンを示す。

もし、膜が対イオンにたいして理想的選択性を持ち、 $\bar{a}_2(\delta)/\bar{a}_1(0) = \bar{c}_2(\delta)/\bar{c}_1(0)$  の関係が成り立てば、(2)式は(3)式となる。

$$\begin{aligned}
 -\Delta\psi = & (1/F)(\tilde{\Delta}\mu_2^\circ - \tilde{\Delta}\mu_1^\circ) + (1/F)\{v_2\tilde{\Delta}P(\delta) - v_1\tilde{\Delta}P(0)\} \\
 & + (RT/F)\ln\{\alpha_1(0)/\alpha_2(\delta)\} + (RT/F)\ln(z_1/z_2) \quad (3)
 \end{aligned}$$

(3)式の第1項は2種の対イオンの膜相と外部溶液相との標準化学ポテンシャル差の差を示しており、第2項は圧力差に基づく項を、第3項はイオン種による活量の差による項を、

Table 2. The difference between two standard chemical potential differences,  $\tilde{\Delta}\mu_2^\circ - \tilde{\Delta}\mu_1^\circ$ (kJ/mol), estimated from the experimental results of BIP and membrane resistance at 1000 Hz.

Membrane	Molality, mol/kg				
	0.001	0.003	0.01	0.03	0.1
STA-1	3.84	5.22	6.76	7.99	9.21
STA-2	0.97	1.76	2.82	3.40	4.21
STA-3	1.23	1.08	1.47	2.08	3.11
STA-4	1.48	2.79	3.63	4.09	5.03
STA-5	2.20	3.26	4.65	4.80	5.22
AM-3	0.32	1.92	2.71	3.38	4.19
IE-DF-17	1.15	1.32	1.80	2.42	2.90

第4項は移動度に基づく項を示している。濃度が 0.1 mol/kg 以下の範囲では、第2項と第3項は無視できるので、第4項の移動度の比を膜抵抗実験の結果から推定し、第1項を求めてみると表2のような結果が得られた。表2から分かるように、第1項の寄与はかなり大きく、従来考えられていたように、膜を通しての bi-ionic potential の大きさは対イオンの移動度の比によるだけでなく、標準化学ポテンシャルの変化も同時に重要な寄与をしていることが明らかになった。

## 5. 今後の課題

膜内の組成が変化しない場合でも、外部溶液濃度が変化すれば、bi-ionic potential や膜抵抗は変化することが明らかになったが、膜内の対イオンの移動度や標準化学ポテンシャルがどのような機構で変化するのか解明する必要がある。イオン交換膜は、モデル化して考えるときには、液相と固相から成り立っていると考える。このように考えると、

1. 外部溶液濃度が変化すれば、液相と固相の状態がどのように変化するのか。
2. 液相と固相の割合が変化するのか。
3. 膜内液相のイオンは温度勾配下での物性がどう変化しているか。

などを今後検討していくことが必要と考える。

## 文献

1. M. Tasaka, M. Nagura, M. Kamaya, T. Tanaka and S. Suzuki, Membrane (Maku), 12(1987) 431-436.
2. M. Tasaka, H. Sugioka, M. Kamaya, T. Tanaka, S. Suzuki and Y. Ogawa, J. Membrane Sci., 38(1988) 27-37.
3. M. Tasaka, S. Iwaoka, K. Yamagishi and Y. Ikeda, J. Membrane Sci., 24(1985) 29-42.

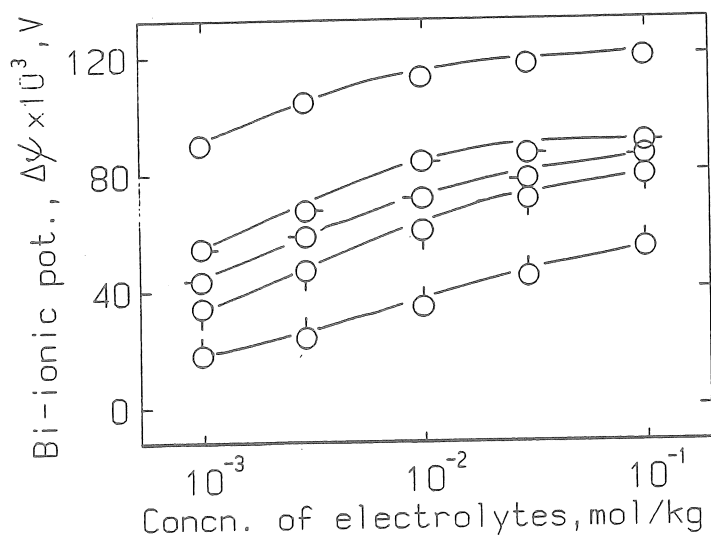


Fig. 1. Bi-ionic potential across anion-exchange membranes against electrolyte concentration for KCl//KIO<sub>3</sub> system. Membranes; (○) STA-1, (◻) STA-2, (◻) STA-3, (◻) STA-4, (◻) STA-5.

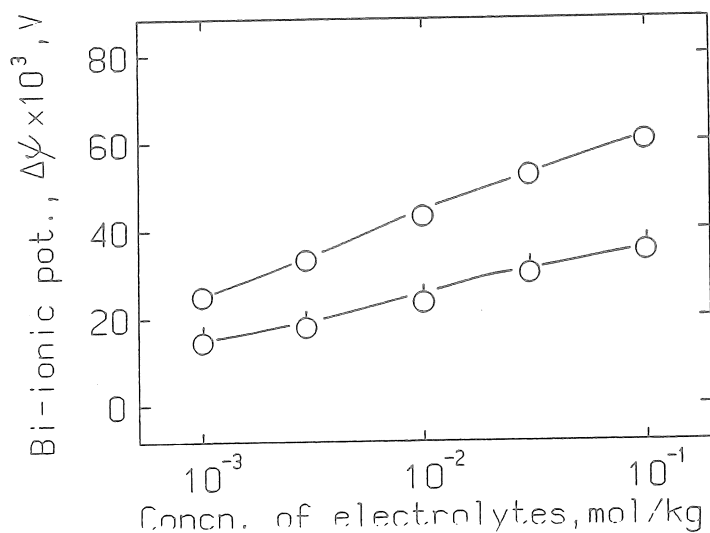


Fig. 2. Bi-ionic potential across anion-exchange membranes against electrolyte concentration for KCl//KIO<sub>3</sub> system. Membranes; (○) Neosepta AM-3, (○) Tosflex IE-DF 17.



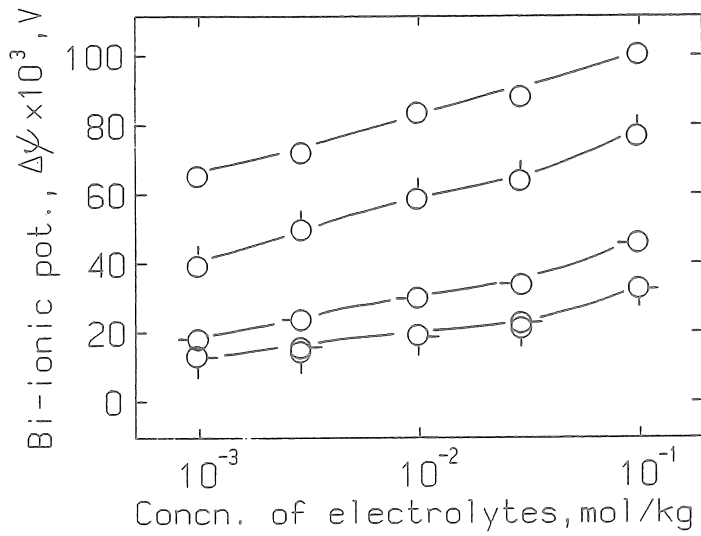


Fig. 3. Bi-ionic potential across anion-exchange membranes against electrolyte concentration for KCl/KIO<sub>3</sub> system. Membranes: (○) KSA-10, (◌) KSA-15, (◌) KSA-20, (◌) KSA-25, (◌) KSA-30.

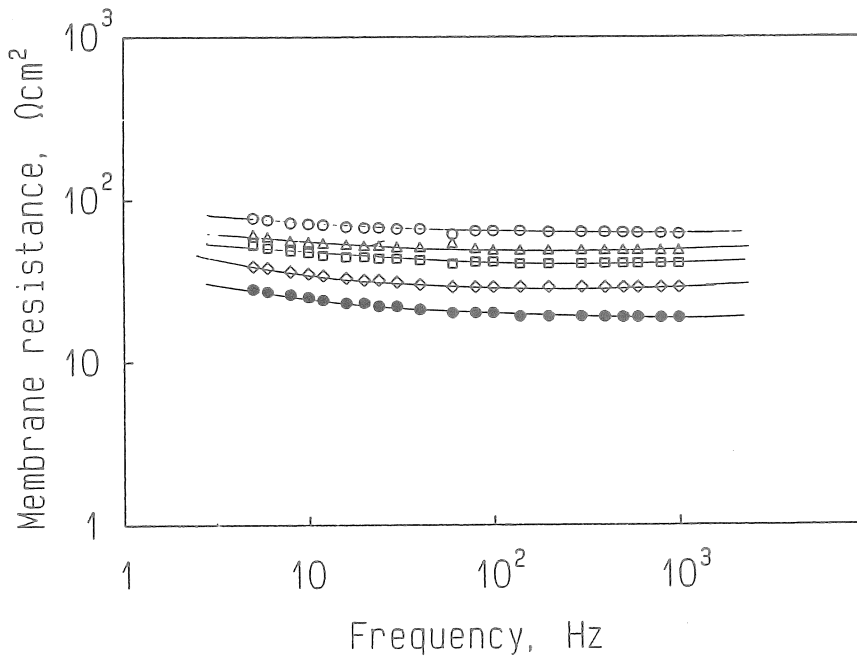


Fig. 4. Membrane resistance for STA-1 against frequency by impedance analyzer at various concentrations; (○)  $1 \times 10^{-2}$ , (△)  $3 \times 10^{-2}$ , (□)  $1 \times 10^{-2}$ , (◇)  $3 \times 10^{-2}$ , (●)  $1 \times 10^{-4}$  in KCl solution.

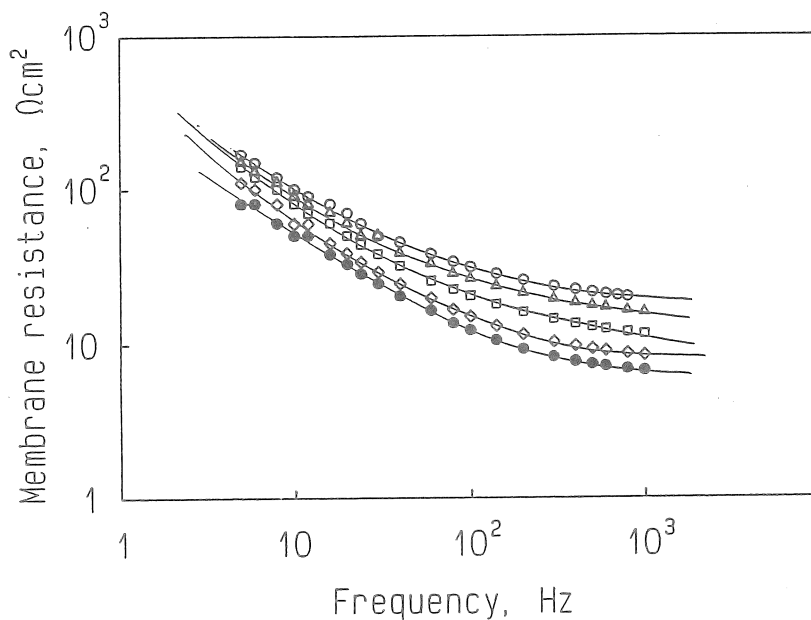


Fig. 5. Membrane resistance for STA-2 against frequency by impedance analyzer at various concentrations; ( $\circ$ )  $1 \times 10^{-3}$ , ( $\triangle$ )  $3 \times 10^{-3}$ , ( $\square$ )  $1 \times 10^{-2}$ , ( $\diamond$ )  $3 \times 10^{-2}$ , ( $\bullet$ )  $1 \times 10^{-1}$  in KCl solution.

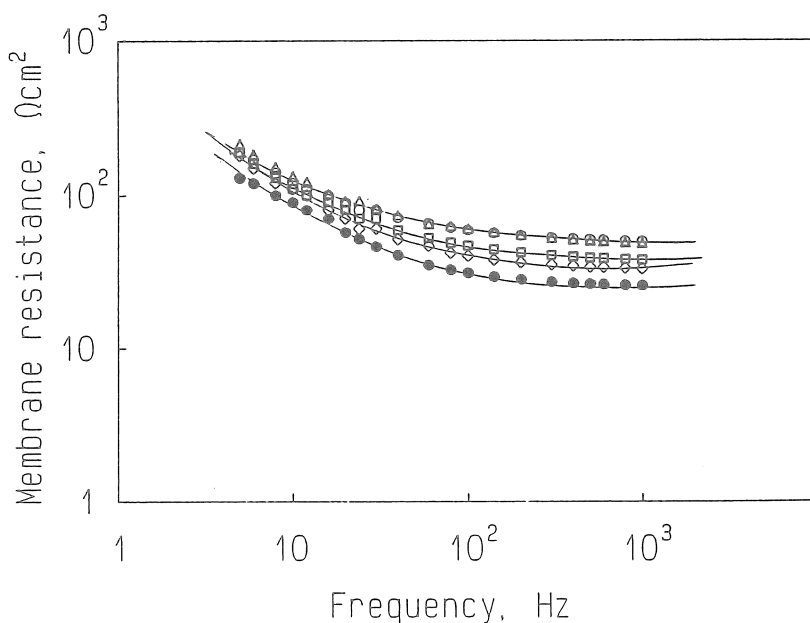


Fig. 6. Membrane resistance for STA-2 against frequency by impedance analyzer at various concentrations; ( $\circ$ )  $1 \times 10^{-3}$ , ( $\triangle$ )  $3 \times 10^{-3}$ , ( $\square$ )  $1 \times 10^{-2}$ , ( $\diamond$ )  $3 \times 10^{-2}$ , ( $\bullet$ )  $1 \times 10^{-1}$  in  $\text{KIO}_3$  solution.

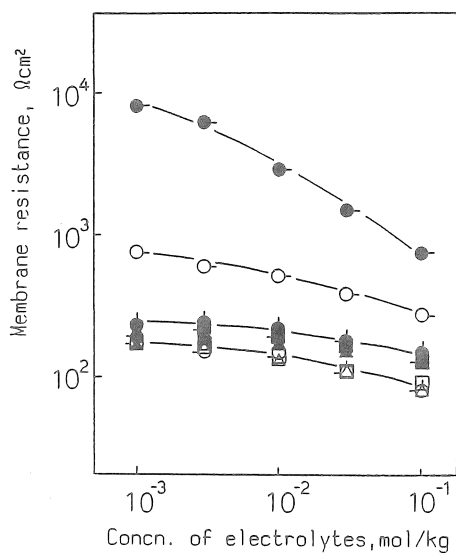


Fig. 7. Membrane resistance for STA-1, STA-2, STA-3, STA-4, STA-5 against electrolyte concentration. Membranes: (○) STA-1, (◐) STA-2, (△) STA-3, (□) STA-4, (○) STA-5 in KCl (○, ◐, △, □, ○) and KIO<sub>3</sub> (●, ◑, ▲, ■, ●) solutions. 5 Hz.

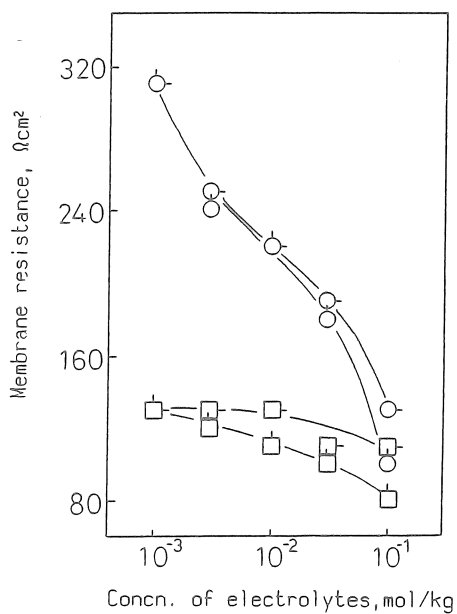


Fig. 8. Membrane resistance for Neosepta AM-3, Tosflex IE DF 17 against electrolyte concentration. Membranes: (○) AM-3, (□) IE-DF 17 in KCl (○, □) and KIO<sub>3</sub> (◐, ◑) solutions. 5 Hz.

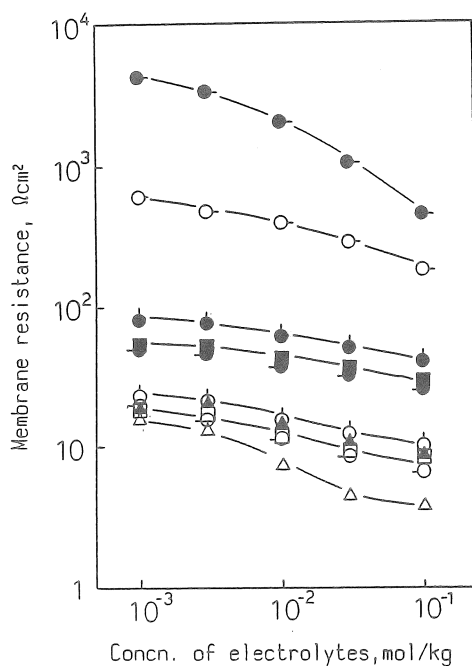


Fig. 9. Membrane resistance for STA-1, STA-2, STA-3, STA-4, STA-5 against electrolyte concentration. Membranes; (○) STA-1, (◐) STA-2, (△) STA-3, (◑) STA-4, (◒) STA-5 in KCl (○, ◐, △, ◑, ◒) and KIO<sub>3</sub> (●, ◑, ▲, ◒, ◓) solutions. 1000 Hz.

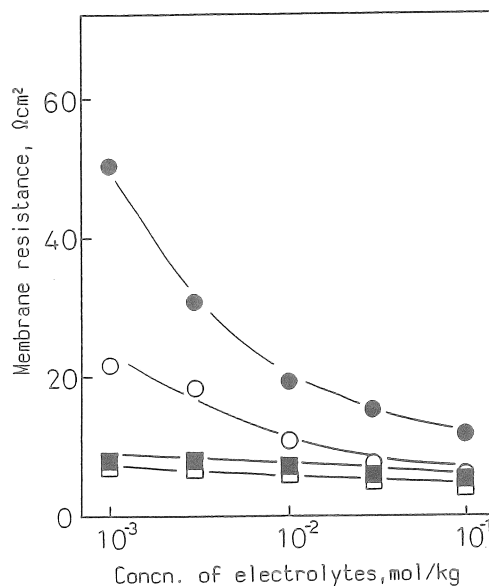


Fig. 10. Membrane resistance for Neosepta AM-3, Tosflex IE-DF 17 against electrolyte concentration. Membranes: (○) AM-3, (◐) IE-DF 17 in KCl (○, ◐) and KIO<sub>3</sub> (●, ◑) solutions. 1000 Hz.

THE DEPENDENCE OF CONCENTRATION OF EXTERNAL SALT SOLUTION  
ON THE PROPERTIES OF ION-EXCHANGE MEMBRANES

Masayasu TASAKA and Ryotaro KIYONO  
Department of Chemistry and Material Engineering  
Faculty of Engineering, Shinshu University

Summary

If the transport number of counterions in a membrane is ideally unity, the composition of the membrane is nearly constant even if the concentration of the external salt solution changes. However, the mobility and the state of counterions in the membrane may change with changing the concentration of the external solution. Now, the dependence of the change in external salt solution on the properties of membranes is interested in this field. In this work, the dependence of the change in the external salt concentration on membrane resistance and bi-ionic potential (BIP) was studied using anion-exchange membranes which have various degree of cross-linkage and charge densities.

Test membranes STA-1~5 made of hydrocarbon (Asahi Chemical Industry, Co., Ltd.), Neosepta® AM-5 (Tokuyama Soda Co., Ltd.), Tosflex® IE-DF 17 (Tosoh Co., Ltd.) and poly(4-vinylpyridine-co-styrene) membranes are used as anion-exchange membranes. The measurements of BIP were carried out for KCl/membr/KIO<sub>3</sub> systems. Membrane resistance was measured for KCl and KIO<sub>3</sub> solutions in the range of 5 to 1000 Hz using LF Impedance Analyzer 4192A (YHP Ltd.).

The absolute values of BIP increases with the increase of the external salt concentrations even though the transport number of counterions is unity. The value of BIP increases with the increase of fixed charge density, with the increase of the fraction of water in the membrane and with the increase of the fraction of hydrocarbon membrane matrix. The value of BIP for hydrocarbon-type membranes is greater than that for fluorocarbon-type membranes, if water content and fixed charge density are nearly equal to each other. The contribution of the change in mobility ratio of counterions on BIP was estimated from measuring membrane resistance. It becomes clear that the change in the difference in the standard chemical potential plays also an important role in the concentration dependence on BIP.