

## 9104 外部塩濃度の変化による熱膜電位と濃淡膜電位

田坂 雅保(信州大学)

高濃度における膜電位の測定においては、液間電位を含まない形で膜電位を測定することが重要となる。そこで本研究では、銀塩化銀電極を直接高濃度の溶液に挿入しても安定した電位の測定が可能かどうか、イオンの移動度比は無限希釈における値とどのような関係にあるのかについて検討することを目的とした。また、温度差があるときの膜電位である熱膜電位は、イオンのエントロピーと関係することから注目されているが測定が困難なこともあり、一般的にはあまり測定が行われていない。そこで、本研究では、従来のセルと比較して、取り扱い易い熱膜電位セルを作製することを目的とした。

(1)高濃度における濃淡膜電位の測定をするために、イオン交換容量の低いスルホエチルセルロースと酢酸セルロースからなる膜SA-10とSA-15を用い、濃度変化による膜電位の変化を検討した。(2)熱膜電位セルの改良には、膜表面の拡散相をかき混ぜるために、溶液を膜面に平行に流す方法について検討した。熱膜電位測定にはアニオン交換膜Aciplex A-201, A-211および Neosepta AM-1を用い、対イオンにたいする輸率が1である範囲について行った。

(1)高濃度における濃淡膜電位の解析から、KCl, NaCl, LiCl溶液系において、膜内の対イオンの移動度比は2枚の膜については膜の種類によらず一定で、なお、膜を含まない低分子電解質溶液の無限希釈における移動度比に非常に近い値となった。これらの結果は、イオンが膜内で特殊な相互作用をしない場合には、溶液濃度の広い範囲に渡って、イオンの移動度比が無限希釈の移動度比と等しいと仮定してよいことになり、電荷をもった膜現象の解析上重要な結論といえる。また、有効電荷濃度は、外部電解質濃度が低い場合には電解質の種類によらず一定になることが知られているが、高濃度では電解質の種類により大きく異なり、KCl, NaCl, LiClの順に大きくなった。この傾向は、高濃度における電解質の活量係数の大きさの順と一致しており妥当なものと考えられる。(2)熱膜電位の測定には、溶液をノズルから膜面に垂直に吹き付ける従来の方法と、溶液と膜が接する面積を $3 \times 10$ ,  $5 \times 10$ ,  $7 \times 10 \text{mm}^2$ にして溶液を膜面に平行に流す方法について検討した。膜面の拡散相をかき混ぜるために要する流速は、従来の垂直に吹き付ける方法が若干小さくて優れているが、セルの構成は後者の新しい方が単純で取り扱い易いため、総合的に判断すると新しいセルは有効であると考えられる。新しいセルを用いて熱膜電位を測定した結果、理論との間によい一致が見られた。



## 9104 外部塩濃度の変化による熱膜電位と濃淡膜電位

田坂 雅保 (信州大学)

## 1. 研究目的

高濃度における膜電位の測定において、膜の両側の溶液を塩橋を用いて電極に接続した場合、溶液と塩橋との間の液間電位が膜電位に対して無視できなくなる。したがって、高濃度についての膜電位の理論と実験との間の関係を検討するためには、液間電位を含まない形で膜電位を測定することが重要となる。本研究では、銀塩化銀電極を直接高濃度の溶液に挿入しても安定した電位の測定が可能かどうか、イオンの移動度比は無限希釈における値とどのような関係にあるのかについて検討することを目的とした。

温度差があるときの膜電位である熱膜電位は、イオンのエントロピーと関係することから注目されているが測定が困難なこともあり、一般的にはあまり測定が行われていない。そこで、本研究では、従来セルと比較して、取り扱い易い熱膜電位セルを作製することができないかどうかについて検討することを目的とした。

## 2. 研究方法

高濃度における濃淡膜電位と、膜内イオンの移動度の関係について検討するために、イオン交換容量の低いスルホエチルセルロースと酢酸セルロースからなる膜を用い、濃度変化による膜電位の変化を検討した。また、熱膜電位セルの改良には、膜表面の拡散相を除くために、溶液を膜面にそって流す方法について検討した。熱膜電位測定には、対イオンにたいする輸率が1である範囲のアニオン交換膜を用いた。

## 2. 1. イオン交換膜

高濃度における濃淡膜電位測定用として、酢酸セルロースにスルホエチルセルロースを10%と15%含むカチオン交換膜SA-10とSA-15を作製し用いた。熱膜電位測定用には、アニオン交換膜 Aciplex A-201, A-211 および Neosepta AM-1 を用いた。これらの膜の諸性質を表1に示してある。

Table 1. The properties of ion-exchange membranes.

Membrane	Thickness (mm)	Transport number of counterions	Water content (g H <sub>2</sub> O/g dry membr without counterions)
SA-10	0.51	0.91 <sup>*1</sup>	0.27
SA-15	0.41	0.89 <sup>*1</sup>	0.73
Aciplex A-201	0.24	0.98 <sup>*2</sup>	0.39
Aciplex A-211	0.45	0.95 <sup>*3</sup> 0.86 <sup>*2</sup>	0.51
Neosepta AM-1	0.15	0.98 <sup>*2</sup>	0.31

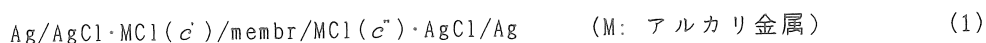
\*<sup>1</sup> calculated from the membrane potential for 0.01//0.02 mol/kg KCl solutions.

\*<sup>2</sup> calculated from the membrane potential for 0.1//0.2 mol/kg KCl solutions.

\*<sup>3</sup> calculated from the membrane potential for 0.03//0.06 mol/kg KCl solutions.

## 2. 2. 濃淡膜電位測定

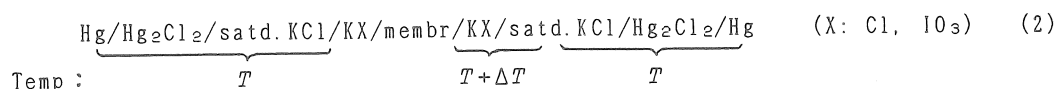
電極としては純銀板を0.1MのHCl溶液中で電流密度0.4mA/cm<sup>2</sup>で表面を塩素化して銀塩化銀を作製し用いた。この電極を膜の両側の溶液に直接浸し、次式に示すようなセルを



構成して濃淡膜電位を測定した。しかし、銀塩化銀電極は、高濃度の塩化アルカリ金属溶液中では、塩化銀が溶液中に溶解するために電極電位が不安定となる。そこで、電極電位を安定化させるために、溶液中に微量の塩化銀を溶解させ、電極からの塩化銀の溶解を押さえた。塩化銀の量は微量なため、膜電位への影響は無視できる。

## 2. 3. 熱膜電位測定

従来、熱膜電位の測定は、膜の両側の拡散相を取り除くために図1aに示すように溶液を膜に垂直方向から吹き付けるようにして流して行われてきた。<sup>1)</sup> しかし、もっと単純なセルで熱膜電位が測定できれば取り扱い易くなるので、図1bに示すように、濃淡膜電位の測定に用いている、<sup>2)</sup> 溶液を膜面に平行に流して膜表面をかき混ぜるセルを作製した。セルの構成は、(2)式に示すとおりである。



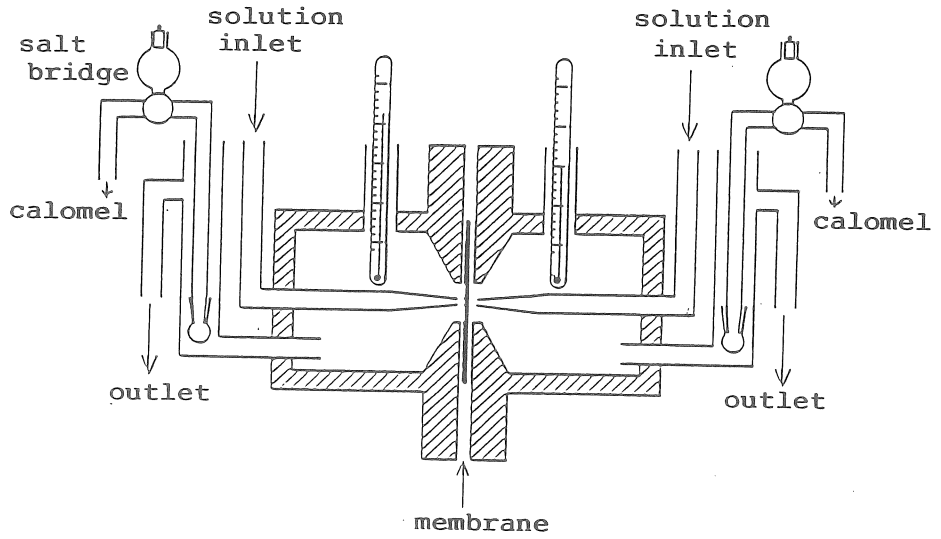


Fig. 1a. Thermal membrane potential cell with the nozzle of the solution inlet to disturb a diffusion layer on the membrane surface.

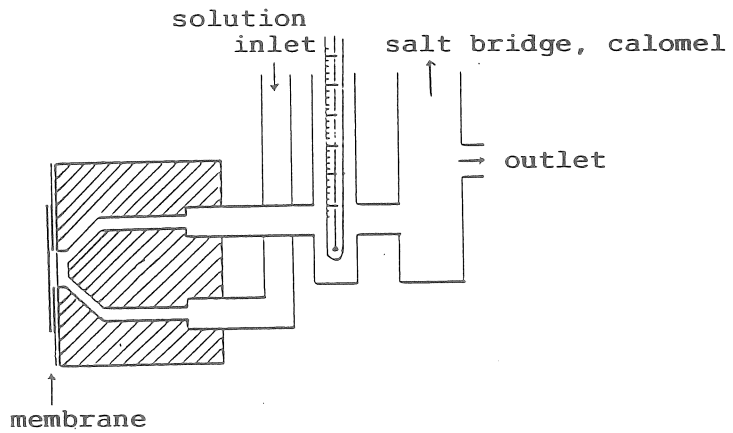


Fig. 1b. Thermal membrane potential half cell with the narrow channel of the solution to disturb a diffusion layer on the membrane surface.

## 2. 4. 電気浸透測定

高濃度の濃淡膜電位には水の項の影響が大きくなるので、その効果を見積もるために電気浸透測定を行い、水の還元輸率を求めた。電気浸透の測定は、膜の両側のアクリル樹脂製の半セルに圧力差が生じないように毛細管を水平に取り付け、銀塩化銀電極を用いて電気を流し、毛細管内のメニスカスの動きから体積流束を求めて行った。

## 3. 研究結果

## 3. 1. 濃淡膜電位の実験結果

(1)式で示されるセルで測定される電位差  $\Delta\psi_{ob}$  は、次式で示されるように、その中に膜電位  $\Delta\psi_M$  と電極の電位差  $\Delta\psi_E$  を含んでいる。

$$\Delta\psi_{ob} = \Delta\psi_M + \Delta\psi_E \quad (3)$$

$$-\Delta\psi_M = \sum_i \tau_i \Delta\mu_i + \tau_0 \Delta\mu_0 \quad (i = +, -) \quad (4)$$

$$\Delta\psi_E = (RT/F) \ln(a'_+/a''_-) \quad (5)$$

ここで、下付きの添え字 +, -, 0 はカチオン, アニオン, 水を示し、 $\tau$  は還元輸率、 $\Delta\mu$  は化学ポテンシャル差、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はFaraday定数、 $a$  は活量を示す。

有効電荷濃度について外部電解質濃度が十分大きい、高濃度における1-1電解質溶液系の場合には、(3)式はさらに次式のようになる。

$$-\Delta\psi_{ob} = 2t_+(RT/F) \ln(a_{\pm}''/a_{\pm}') + \tau_0 \Delta\mu_0 \quad (6)$$

$$-1/(1 + 1/t_+) = (2/3)(l_+/l_-)(\phi X/c') + l_+/l_- \quad (7)$$

ここで、 $t$  は輸率、 $a_{\pm}$  は平均イオン活量、 $l$  は移動度、 $\phi X$  は有効電荷濃度、 $c'$  は低濃度側の濃度を示す。

KCl溶液系についてえられた結果が、(7)式で示されている輸率と濃度の関係について図2に示してある。図の中で、水の項  $\tau_0 \Delta\mu_0$  を無視した場合の解析の結果が黒く塗りつぶした点で示してある。水の項を含めても含めなくても、(7)式から予想される直線関係は見られるが、高濃度において水の項の影響が大きく、無視できないことがよく分かる。同様な測定を、NaCl, LiCl溶液系についても行ったが、図2と同様な関係がえられた。このようにしてえられた縦軸との切片からカチオンとアニオンの輸率の比を求め、またその傾きから有効電荷濃度を求めた結果が表2に示されている。

Table 2. The effective concentration of fixed charges( $\phi X$ ) and the ratio of the mobilities of cation and anion in the membranes( $\bar{t}_+/\bar{t}_-$ ).

Membrane	$\phi X$ (mol/dm <sup>3</sup> )			$\bar{t}_+/\bar{t}_-$		
	KCl	NaCl	LiCl	KCl	NaCl	LiCl
SA-10	0.100	0.199	0.293	1.08	0.67	0.47
	( 0.034	0.058	0.146 )	( 0.94	0.57	0.33 )
SA-15	0.077	0.156	0.170	1.02	0.66	0.50
	( 0.021	0.039	0.100 )	( 0.89	0.56	0.33 )
in free soln				0.98	0.65	0.50

( ) neglected for the water term.

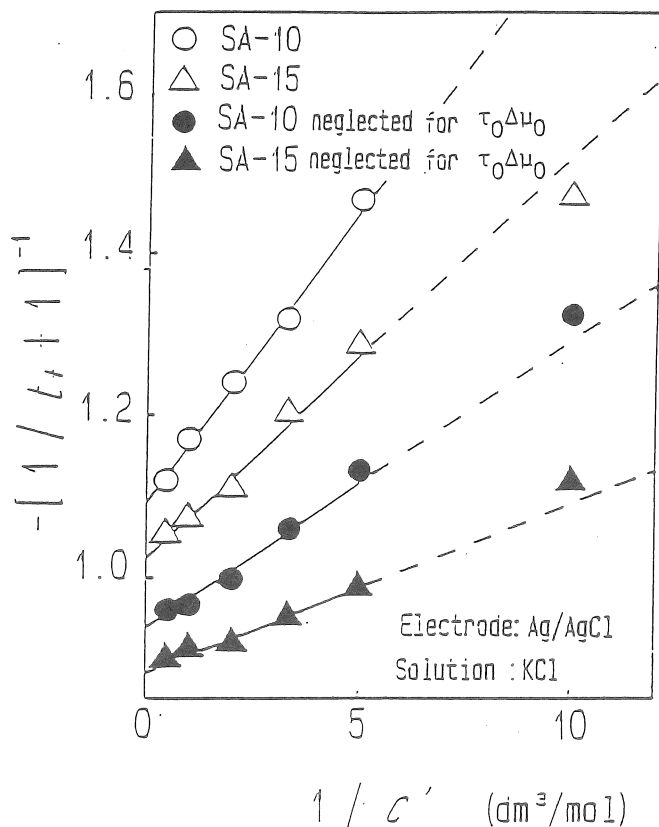


Fig. 2. The relationship between the transport number in the membranes and the external KCl concentration at the high concentrations.

## 3. 2. 熱膜電位の実験結果

熱膜電位の測定は、内径約3mmのノズルを通して溶液を膜面に垂直に吹き付けるようにして流す従来の垂直吹き付け法と、新たに作製した溶液を膜面に平行に流す平行通過法を用いて行った。平行通過法では、流れる溶液が膜面と接する面積が $3 \times 10$ ,  $5 \times 10$ ,  $7 \times 10 \text{ mm}^2$ の3種類について行った。それぞれをセル-3, 5, 7とする。熱膜電位が定常状態に達したかどうかを調べるために、エレクトロメーターから出力される電位差をコンピューターに記録し、一定値に達したと見られるところの値を平均して電位差を求めた。セル-5を用い、流速 $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ で測定したときの例を図3に示す。このときの膜はA-201で、 $0.001 \text{ mol/kg}$ の $\text{KIO}_3$ 溶液系において、温度差が $-9.4$ から $10.4 \text{ K}$ の熱膜電位についての結果である。膜の両側に、所定温度の溶液を流し、その後塩橋を挿入して電位差を測定するため、塩橋挿入後約10秒で一定値に近づいていることが分かる。この場合は、30秒から40秒までの平均をとって測定値とした。

図4に、内径約3mmのノズルを用いた従来の垂直吹き付け法と、新たに作製したセル-3, 5, 7を用いた平行通過法の結果を比較して示した。膜としてはA-211を用い、 $0.001 \text{ mol/kg}$ の $\text{KCl}$ 溶液系について測定した結果である。従来の垂直吹き付け法の方が、新しい平行通過法を用いたすべてのセルの場合よりも、若干ではあるが低い流速で熱膜電位は一定値に達している。これらの測定セルを用いた場合には、膜表面のかき混ぜを十分に行うためには、どのセルを用いるにしても、 $400 \sim 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流速で行う必要がある。

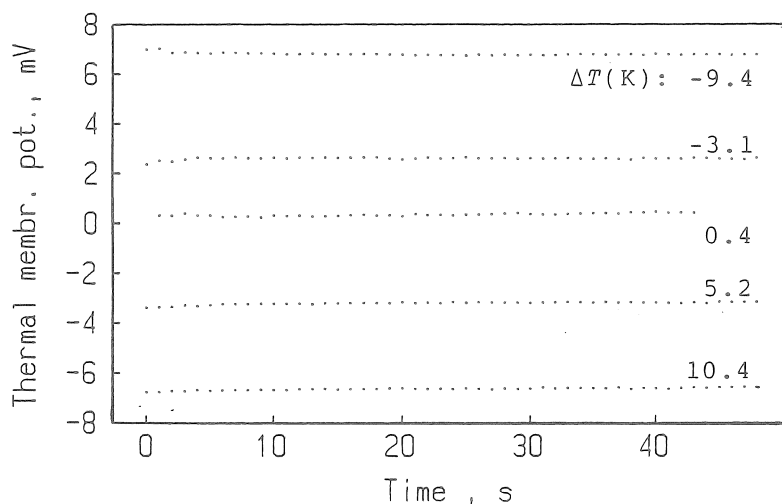


Fig. 3. Examples of the relationship between thermal membrane potential across membrane A-201 with time in  $\text{KIO}_3$  solutions.



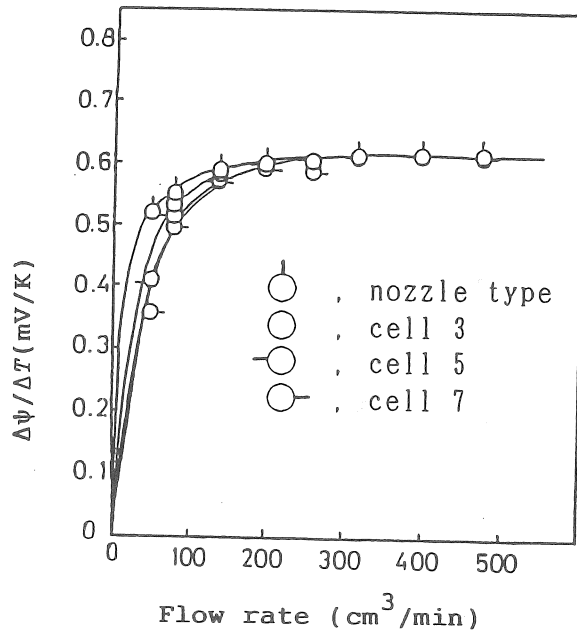


Fig. 4. The influence of flow rate on thermal membrane potential for membrane A-211 at a molality of 0.001mol/kg KCl solution.

定常状態における温度差  $\Delta T$  と電位差  $\Delta\psi$  の関係を、膜A-201を用いた場合のKCl溶液系について、図5に示した。狭い温度範囲では、温度差と電位差との間に直線関係が見られた。

一般に、温度差と熱膜電位との間には、(8)式が成立することが知られている。<sup>1)</sup>

$$-\Delta\psi/\Delta T = \sum_i \tau_i (\bar{s}_i - s_i) \quad (8)$$

ここで、 $\bar{s}_i$  は1molの*i*成分が移動したときに輸送されるエントロピーであり、 $s_i$  は部分モルエントロピーである。膜が対イオンにたいする輸率が理想的で1であるようなアニオン交換膜の場合には次式が成立する。

$$-\Delta\psi/\Delta T = -(R/F) \ln a_- + \alpha_- \quad (9)$$

$$\alpha_- = (\bar{s}_- - s_-^0)/F - \tau_0 (\bar{s}_0 - s_0) \quad (10)$$

ここで、 $s_-^0$  は標準エントロピーである。一般的に、 $\bar{s}_-$ 、 $\bar{s}_0$ 、 $s_-^0$ 、 $s_0$ 、 $\tau_0$  は濃度変化にかかわらず一定と取り扱える。図5の傾きから単位温度差あたりの熱膜電位  $\Delta\psi/\Delta T$  を求め、活量の対数  $\ln a_{\pm}$  にたいして図示したのが図6である。

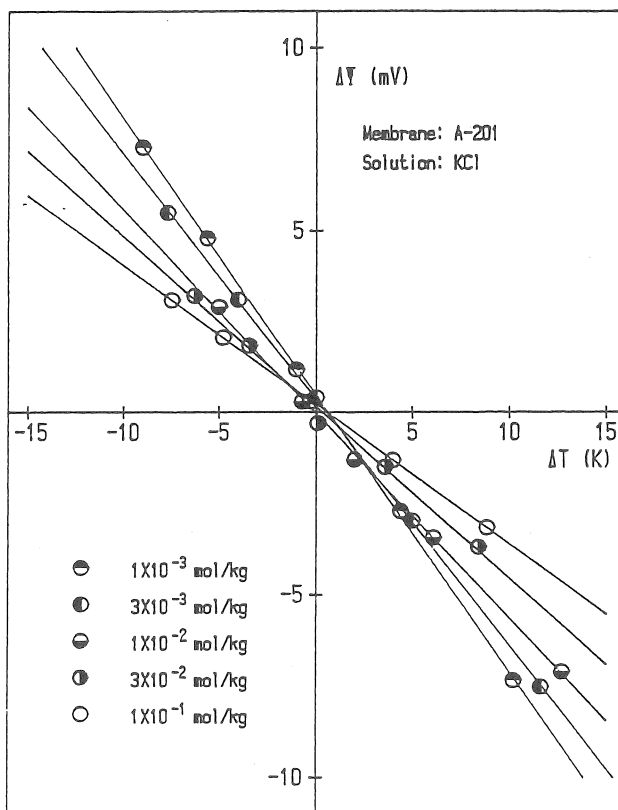


Fig. 5. Thermal membrane potential against the temperature difference in KCl solutions for membrane A-201.

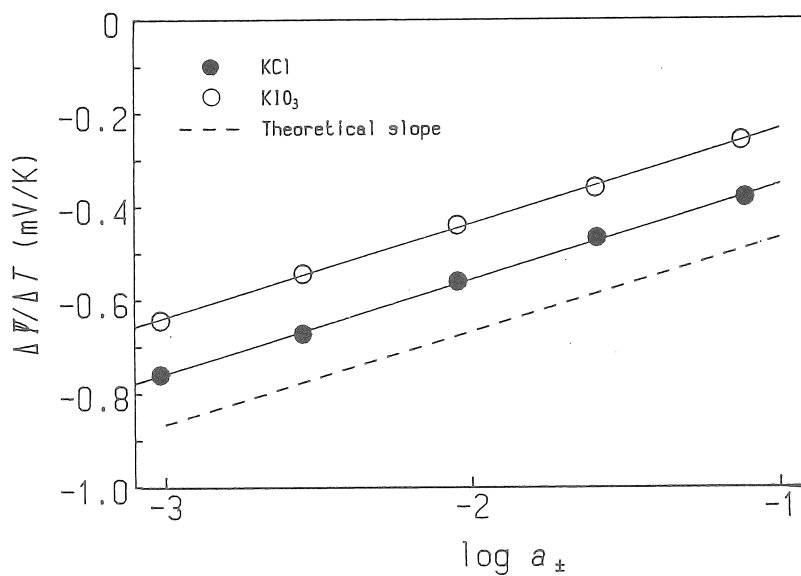


Fig. 6. Temperature coefficient of thermal membrane potential ( $\Delta\Psi/\Delta T$ ) against  $\log a_{\pm}$  for membrane A-201.

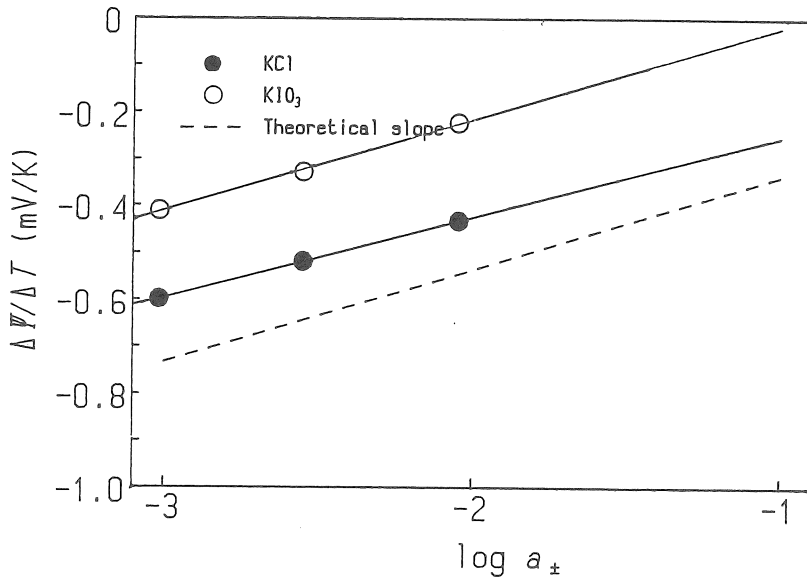


Fig. 7. Temperature coefficient of thermal membrane potential ( $\Delta\psi/\Delta T$ ) against  $\log a_{\pm}$  for membrane A-211.

図7と8に単位温度差あたりの熱膜電位を求め、活量の対数に対して膜A-211とAM-1について示した。

#### 4. 考察

##### 4. 1. 濃淡膜電位

表2に示されているように、高濃度溶液において求められた膜中のカチオンとアニオンの移動度の比が、膜SA-10とSA-15においてほとんど等しく、また無限希釈におけるイオンの移動度比に非常に近い。このことは、イオンの移動度比は、極端な場合を除き、環境の変化にかかわらずほぼ一定であるのではないかと想像され、とても興味ある結果である。また、外部溶液濃度が低い場合には、外部電解質の種類により有効荷電濃度はほぼ一定となることが多いのに比べて、濃厚溶液で大きな変化が観測された。これらの現象は、低分子電解質溶液の場合でも、高濃度において活量係数が大きく変化し、差があるのと同じ傾向を示していると考えられ、興味もたれる。

##### 4. 2. 熱膜電位

図1bで示された溶液を膜面に平行に流す方法は、従来の膜面に垂直に吹き付ける方法に比べると、一定の電位差を測定するのに若干多くの流速を要するが、その差は小さく、新しい装置が取り扱い易いことを考えると有意義だと考えられる。

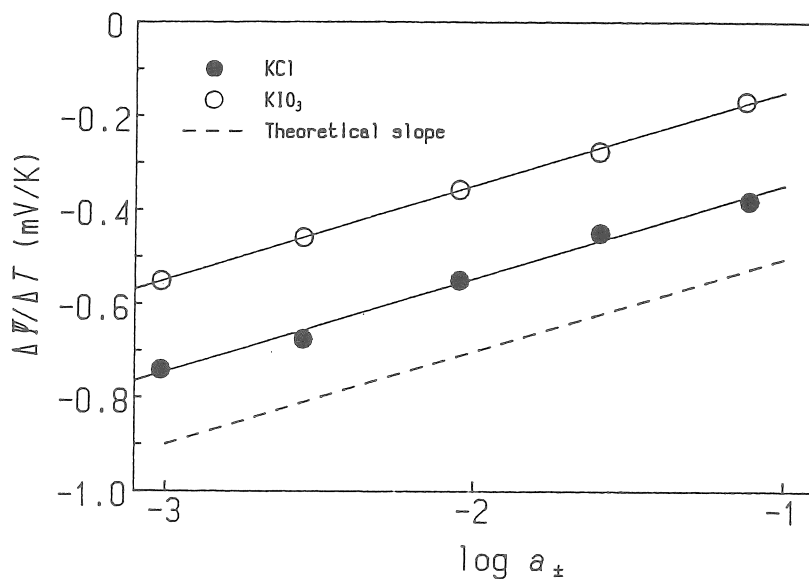


Fig. 8. Temperature coefficient of thermal membrane potential ( $\Delta\psi/\Delta T$ ) against  $\log a_{\pm}$  for membrane AM-1.

同じ炭化水素系ということで、図6, 7, 8の膜3種類を比較してみると、熱膜電位の絶対値は含水量の高い膜A-211の場合が小さくなっている。また、KClと $KIO_3$ を比較するとやはり含水量の高いKClの値の方が小さくなっている。しかし、詳細な比較検討は、(10)式に示されているように、 $\tau_i$ や $\bar{s}_i$ を測定して行う必要がある。

## 5. 今後の課題

(1) 濃淡膜電位の高濃度での検討をさらに深めて行うために、カロメル電極を用いた場合の結果も合わせて行う必要がある。

(2) 熱膜電位の解析を深め、膜内におけるイオンの安定度と関連したエントロピーを求めるために、電気浸透から水の還元輸率と、熱浸透から水の輸送エントロピーを合わせて測定する必要がある。

## 文献

1. M. Tasaka, S. Morita and M. Nagasawa, J. Phys. Chem., 69(1965) 4191-4197.
2. G. Scatchard and W. H. Orttung, J. Colloid Interface Sci., 22(1966) 12-18.

THE DEPENDENCE OF THERMAL AND CONCENTRATION MEMBRANE POTENTIALS  
ON THE EXTERNAL SALT CONCENTRATION

Masayasu TASAKA and Ryotaro KIYONO

Department of Chemistry and Material Engineering  
Faculty of Engineering, Shinshu University

Summary

Silver-silver chloride electrodes were directly inserted in the solutions on two sides of a membrane to measure concentration membrane potential at high salt concentrations. The relationship between the mobility ratio of ions in membranes and that at the limiting dilution was studied. Thermal membrane potential is interested because it concerns with the entropy of ions. However the measurement of the membrane potential is little due to the difficulties of measuring thermal membrane potential. Then a new cell was constructed to handle easily it.

(1) Sulfoethyl cellulose and cellulose acetate membranes AS-10 and SA-15 which have low ion-exchange capacities were used for concentration membrane potential at high salt concentrations. (2) The new thermal membrane potential cell has a narrow channel of the solution to disturb a diffusion layer on the membrane surface. Anion-exchange membranes Aciplex A-201, A-211 and Neosepta AM-1 were used for thermal membrane potential.

(1) Mobility ratios of counterions were similar each other for membranes SA-10 and SA-15 and nearly equal to that in free salt solutions at the limiting dilution. Considering the above results we may assume that the mobility ratio of counterions in the usual membranes was constant and the same at the limiting dilution in the wide range of external salt concentrations. The effective concentration of fixed charges increased with the order of KCl, NaCl and LiCl at high salt concentrations although that is nearly constant at low salt concentrations. (2) The new simple thermal membrane potential cell with narrow channel was pretty good as a whole compared with the cell which has a nozzle of the solution inlet to disturb a diffusion layer on the membrane surface. The data of thermal membrane potential measured with the new cell agreed with the feature expected by a theory.