

9205 外部塩濃度の変化による熱膜電位と濃淡膜電位

助成研究者:田坂 雅保(信州大学 工学部)

共同研究者:清野竜太郎(信州大学)

前年度における研究の成果を踏まえて、(1)温度差があるときの膜電位である熱膜電位については、市販されているような、厚さが薄い膜についても測定が可能になるようにさらにセルを工夫し、膜内の物質の輸送に伴うエントロピーを求めることを目的とした。また(2)高濃度における濃淡膜電位測定の解析では、銀塩化銀電極を直接高濃度の溶液に挿入して測定する方法と、カロメル電極を用いて測定する方法についてさらに詳細な検討を行った。

(1)熱膜電位セルの改良には、熱流束が物質流束と比較して非常に大きいことから、膜物質の長い距離を通して温度勾配が発生するように、膜をリボン状にして用いた。膜をリボン状にして用いることにより、みかけの膜厚を10mmまで拡大できるようにした。セルの有効性を確かめるために、まずAciplex A-201を用いて測定を行った。さらに、従来の熱膜電位測定では、膜厚が薄くて再現性のある測定が困難であった、膜組成の異なる旭化成の試作膜Aciplex STA-1~5についても測定を行った。(2)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。銀塩化銀電極を直接濃厚溶液に入れても安定した電位が測定できるようにするために、溶液には銀塩化銀を飽和させた。

(1)Aciplex A-201を用いた予備実験により、みかけの膜厚を5mm以上にすると、膜に接する溶液界面の熱拡散層を取り除くために流す溶液の流速が1/2から2/3に減少しても、安定した熱膜電位が測定できることが分かった。この新しいセルを用いて架橋度、交換容量および含水量の異なるアニオン交換膜Aciplex STA-1~5について測定した結果、交換容量と含水量の非常に低いSTA-1膜では、膜抵抗が高いために測定は困難で多少ばらつきはあったが、他の膜に比べて熱膜電位の絶対値は低くなった。その他の膜は、架橋度や交換容量などの変化にも拘らずほとんど似たような値が得られた。しかし、それらの結果に電気浸透と熱浸透の結果から水の項を差し引いて、イオンの膜内の輸送エントロピーと外部溶液の部分モルエントロピーの差を求めると、エントロピー差と含水量や架橋度の間には明確に相関関係のあることが分かった。(2)濃厚溶液における濃淡膜電位の測定の結果の解析には、単独イオンの活量を平均イオン活量と等しいと仮定する必要のない、銀塩化銀電極を用いた場合の結果の解析が優れていることが明らかになった。

9205 外部塩濃度の変化による熱膜電位と濃淡膜電位

助成研究者: 田坂 雅保(信州大学 工学部)

共同研究者: 清野 竜太郎(信州大学)

1. 研究目的

荷電膜の両側に温度差や濃度差があると、これらが駆動力となって、エントロピー流束や物質流束が起こり、電気が流れないという条件下では、イオンに働いた力が膜の両側で電位差を発生させる。これらが熱膜電位と濃淡膜電位である。単位温度差 ΔT あたりの膜電位 $\Delta\psi$ は

$$-\Delta\psi = \sum_i \tau_i (\bar{s}_i - s_i) \Delta T \quad (1)$$

で示される¹⁾。ここで、 τ_i は*i*成分の還元輸率、 \bar{s}_i は輸送されたエントロピー、 s_i は部分モルエントロピーである。膜がアニオン交換膜で、アニオンの輸率が1であるとき、1-1電解質系では(1)式は(2)式となる²⁾。

$$-\Delta\psi/\Delta T = -(R/F) \ln a_- - (\bar{s}_- - s_-^0)/F + \tau_0 (\bar{s}_0 - s_0) \quad (2)$$

ここで、下付きの添え字 $-$ と 0 はアニオンと水を示す。 τ_0 は電気浸透測定から求められ、 $\bar{s}_0 - s_0$ は熱浸透と圧力差があるときの水の流束から求められる。したがって、外部溶液濃度の変化に拘らず、 $\bar{s}_- - s_-^0$ 、 τ_0 と $\bar{s}_0 - s_0$ の値が一定であれば、 $-\Delta\psi/\Delta T$ を $\ln a_-$ に対して図示すれば、 $a_- = 1$ の切片から $-(\bar{s}_- - s_-^0)/F + \tau_0 (\bar{s}_0 - s_0)$ の値が求められ、電気浸透、熱浸透及び圧力差による水流束の実験結果を組み合わせることにより $\bar{s}_- - s_-^0$ が求められる。

一般的には、電気浸透、熱浸透及び圧力差による水流束を測定するためには、膜厚が薄い程行い易く、市販されている0.1~0.2mmの膜で測定可能である。ところが、熱膜電位の測定は、熱流束が物質流束に比べて非常に高いため、再現性のある精度高い実験は困難であった。そこで、温度勾配が膜物質の長い距離0~10mmにわたって発生するように膜をリボン状にして用いるセル³⁾を作製し検討した。

他方、高濃度における濃淡膜電位は、液間電位、電極の安定性及び単独イオンの活量

と平均イオンの活量の差などの問題が含まれているために、詳細な検討が困難であった。これらの問題を検討するために、飽和塩化カリウムを用いた塩橋とカロメル電極を用いた系と、銀塩化銀電極を直接溶液に挿入して電位差を測定する方法を用い、それらの結果について比較検討した。

2. 研究方法

熱膜電位の測定には、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、高濃度における濃淡膜電位には、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測定した。

2. 1. イオン交換膜

熱膜電位測定用には、熱膜電位セルを改良し、アニオン交換膜Aciplex A-201⁴⁾と旭化成試作膜Aciplex STA-1~5⁵⁾を用いた。高濃度における濃淡膜電位測定用として、酢

Table 1. The properties of ion-exchange membranes^{4, 5)}.

Membrane	Thickness (mm)	Transport number of Cl ⁻ ions* ¹	Ion-exchange capacity (mmol/g dry Cl-membr* ³)	DVB content (%)	water content (g H ₂ O/g dry Cl-membr* ³)
A-201	0.24	0.98	1.38	-	0.39
STA-1	0.10	0.98	0.31	4	0.06
STA-2	0.10	0.99	1.13	4	0.14
STA-3	0.12	0.98	1.78	4	0.23
STA-4	0.09	0.98	1.09	8	0.10
STA-5	0.10	0.99	1.05	16	0.11
SA-10	0.51	0.91* ²	-	-	0.27
SA-15	0.41	0.89* ²	-	-	0.73

*¹ calculated from the membrane potential for 0.1//0.2 mol/kg KCl solutions.

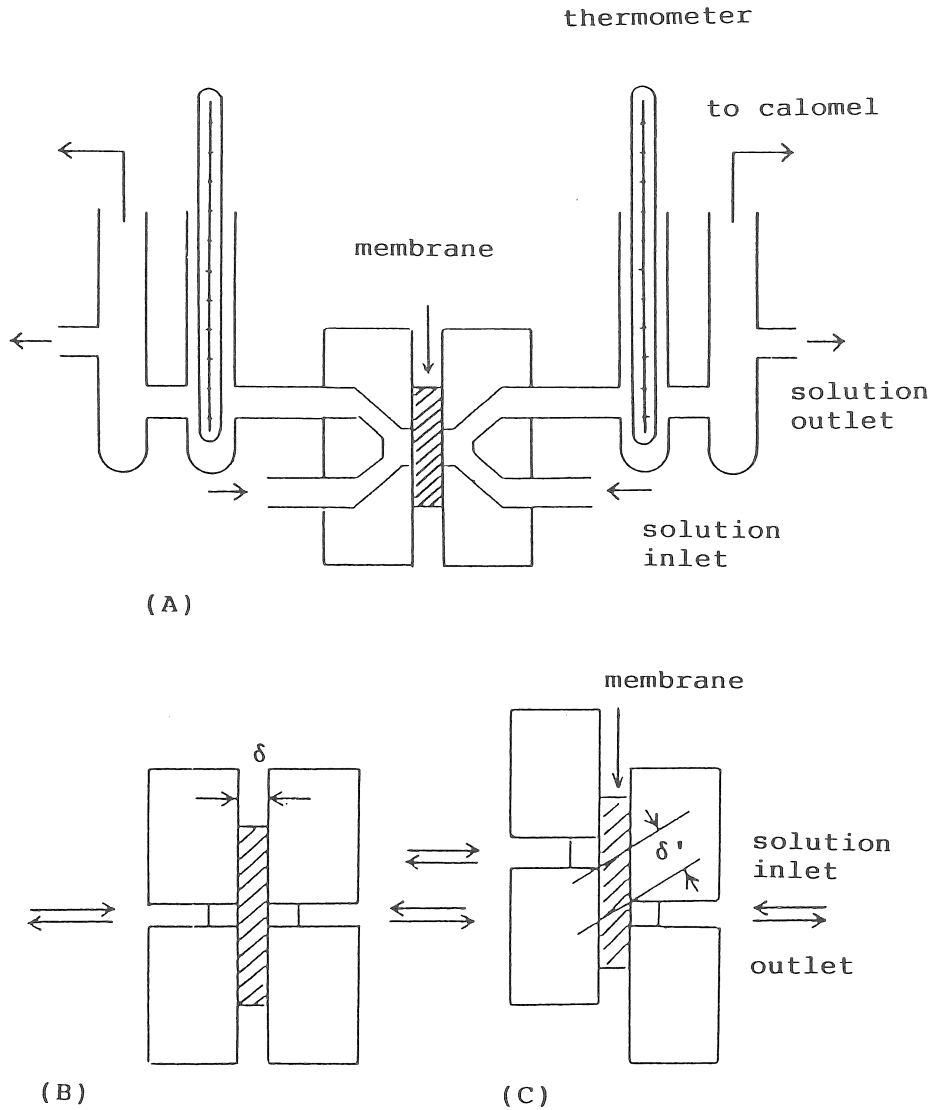
*² calculated from the membrane potential for 0.01//0.02 mol/kg KCl solutions.

*³ g dry membrane with Cl⁻-form without counterions.

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。これらの膜の諸性質は表1に示してある。

2. 2. 熱膜電位測定

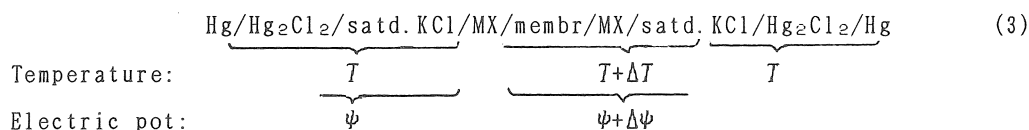
セルの改良には、膜表面の熱拡散層を除くために、図1(C)に示すように、膜の両側のセルを膜に平行にずらして、膜をリボン状として使い、測定できるように工夫した。



Projection from the upper side direction

Fig. 1. Thermal membrane potential cell. δ is the membrane thickness and δ' is the apparent membrane thickness.

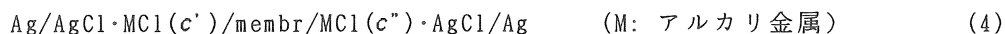
膜の見かけの厚さ δ' を 0~10mm に変化できるようにしてある。セルの構成は、(2)式に示すとおりである。



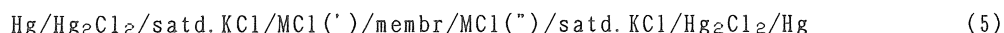
ここで、MXは電解質を示す。

2. 3. 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/cm²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、溶液中に塩化銀を飽和溶解させ、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。また、(5)式に示すようにカロメル電極を用いて、同様に、膜電位を測定した。



測定は、銀塩化銀電極を用いる場合もカロメル電極を用いる場合も同じセルを使用して、各濃度ごとに2種類の電極で交互に測定を行った。

3. 研究結果および考察

3. 1. 熱膜電位

図2にAciplex A-201を用い、みかけの膜厚を変えて測定した熱膜電位と膜面の熱拡散層を取り除くために流す流速との関係が示されている。 δ' が0のときが前回の報告したセルの場合に対応する⁴⁾。この膜厚は 0.24mm であるが、300cm³/min 以上で一定値に達していることが分かる。しかし、 δ' を 3mm にしたときは、200cm³/min 以上で一定値に達しており、 δ' を 5mm 以上にしたときは、150cm³/min 以上で一定値に達している。

このように、膜をリボン状にして用い、膜の表から裏にかけて斜めに長い距離をかけて温度勾配をつけることにより、溶液の流速を約1/2にしても安定した同じ熱膜電位の値が得られることが分かった。したがって、試作膜 STA については、流速を $250\text{cm}^3/\text{min}$ にしてこの新しいセルを用いて熱膜電位を測定した。

図3と4に、STA-2とSTA-3通しての $0.001\sim 0.1\text{mol}/\text{kg}$ のフッ化カリウム溶液についての温度差と熱膜電位の関係を示す。以前の熱膜電位測定セルでは、これらの膜が薄いため、熱拡散層を取り除くために流速を $500\text{cm}^3/\text{min}$ ぐらいに速くすることが必要であった。しかし、それでもなかなか安定した電位差の測定を行うことは困難であった。図3と4では、温度差と電位差の間により直線関係が得られている。膜 STA-1 は交換容量が非常に低いため、膜抵抗が高く、安定した電位測定を行うことは困難であったが、その他の膜については、図3と4と同様な測定精度で熱膜電位を観測することができた。このようにして得られた勾配を活量の対数に対して図示すると、図5と6が得られる。

図5は、STA-2~5についてKF溶液における $\Delta\psi/\Delta T$ を $\ln a$ について図示したものである。表1に見られるように、これらの膜は構成物質は同じでも、交換容量、含水量および架橋度はかなり異なるが、熱膜電位はあまり変わらないことが分かる。しかし、熱膜電位はイオンによる項と水の寄与による項に分けて考えることができ、表2に見られるように、電気浸透から得られた $F\tau_0$ と、熱浸透から得られた $(\bar{s}_0 - s_0)$ を用いて(2)式から $0.1\text{mol}/\text{kg}$ KF溶液における $(\bar{s}_- - s_-)$ の値を求めると、膜の種類による差が顕著になっている。膜内の対イオンの重量モル濃度の最も大きな STA-4 の $(\bar{s}_- - s_-)$ の値が最も小さく、重量モル濃度の最も小さな STA-3 の $(\bar{s}_- - s_-)$ の値が最も大きくなっていることが分かる。膜 STA-1 は定性的ではあるが他の膜に比べて熱膜電位の絶対値はかなり小さかった。

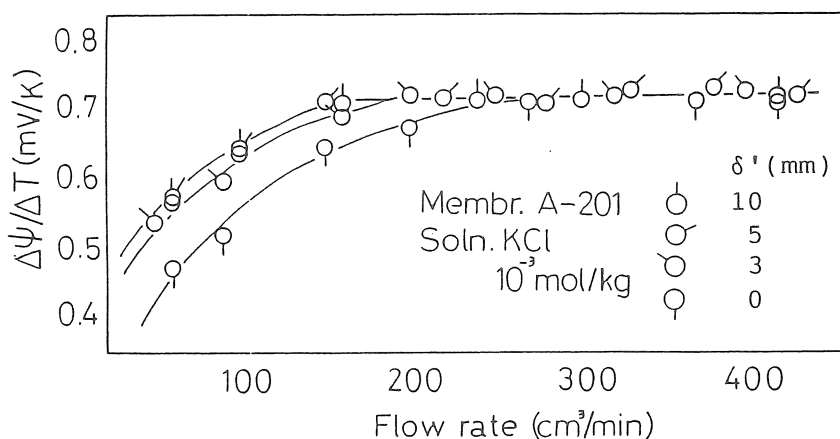


Fig. 2. The dependence of solution flow rate on the thermal membrane potential for various cells with the different apparent membrane thicknesses.

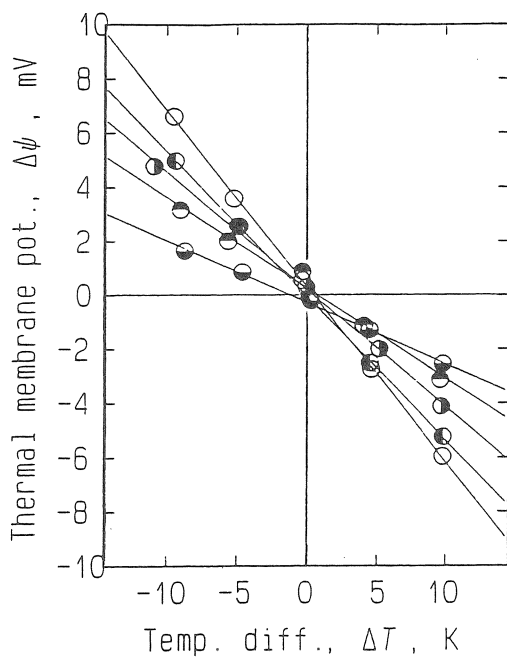


Fig. 3. Thermal membrane potential $\Delta\psi$ across membrane STA-2 against temperature difference ΔT in KF solution. Molalities(mol/kg): (○)0.001, (◐)0.003, (◑)0.01, (◒)0.03, (◓)0.1.

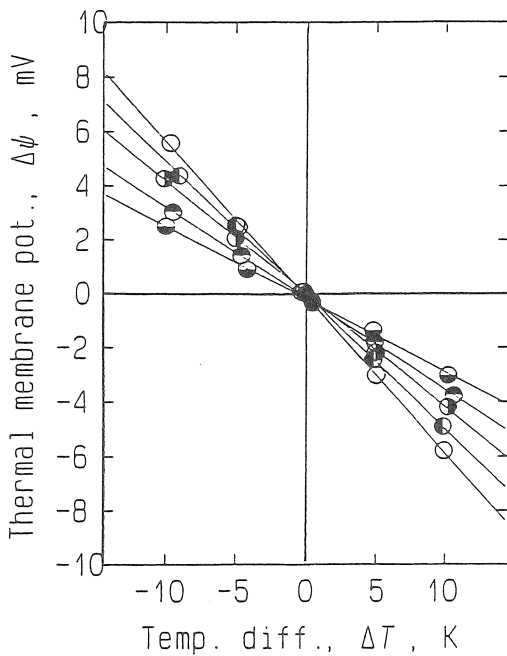


Fig. 4. Thermal membrane potential $\Delta\psi$ across membrane STA-3 against temperature difference ΔT in KF solution. Molalities(mol/kg): (○)0.001, (◐)0.003, (◑)0.01, (◒)0.03, (◓)0.1.

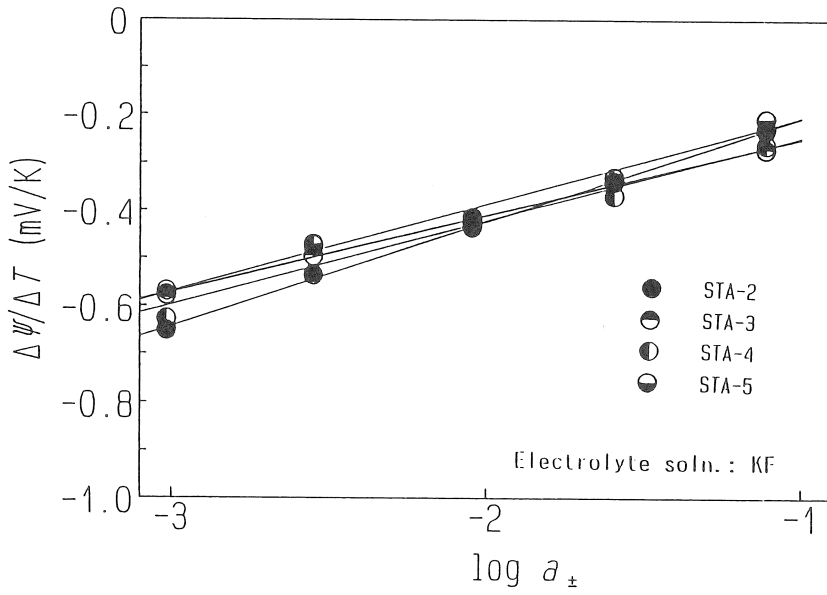


Fig. 5. Temperature coefficients of the membrane potential $\Delta\psi/\Delta T$ for membranes STA-2~5.

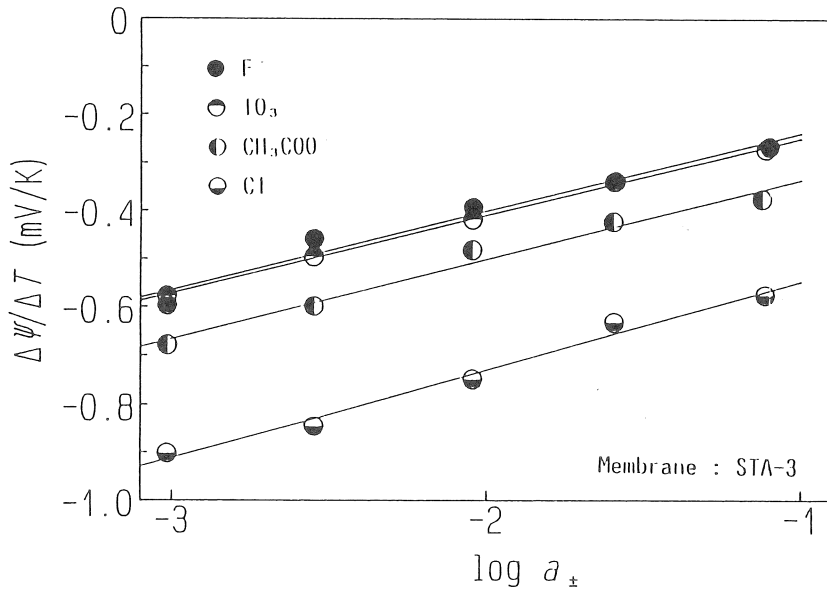


Fig. 6. Temperature coefficients of the membrane potential $\Delta\psi/\Delta T$ for membrane STA-3 in various electrolytes. Counterions: (●) F^- , (○) IO_3^- , (◐) CH_3COO^- , (◑) Cl^- .

Table 2. The values of $F(\Delta\psi/\Delta T)$, $F\tau_0$, $-(\bar{s}_0 - s_0)$, $(\bar{s}_- - s_-)$, \bar{s}_- and water content at 0.1 mol/kg KF solution for Aciplex test membrane STA-1~5.

membrane	$F(\Delta\psi/\Delta T)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$F\tau_0$	$-(\bar{s}_0 - s_0)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$(\bar{s}_- - s_-)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	\bar{s}_- ^{*1} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	water content ^{*2}
STA-1	-	-19.5	-1.20	-	-	0.08
STA-2	-22.1	-27.5	1.00	5.4	17.1	0.23
STA-3	-26.1	-34.5	1.21	15.6	27.3	0.46
STA-4	-25.2	-23.0	0.56	-12.3	-0.6	0.20
STA-5	-15.0	-23.4	0.96	7.5	19.2	0.20

*¹ calculated from the values of s_-° based on $s_-^{\circ}(\text{H}^+) = 0$.

*² g H₂O/g dry membrane without counterions.

Table 3. The values of $F(\Delta\psi/\Delta T)$, $F\tau_0$, $-(\bar{s}_0 - s_0)$, $(\bar{s}_- - s_-)$, \bar{s}_- and water content at 0.1 mol/kg electrolyte solutions for Aciplex test membrane STA-3.

counter- ions	$F(\Delta\psi/\Delta T)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$F\tau_0$	$-(\bar{s}_0 - s_0)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$(\bar{s}_- - s_-)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	\bar{s}_- ^{*1} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	water content ^{*2}
CH ₃ COO ⁻	-25.6	-31.3	1.01	6.0	-	0.40
F ⁻	-26.1	-34.5	1.21	15.6	27.3	0.46
IO ₃ ⁻	-36.3	-37.6	1.30	12.6	-82.9	0.36
Cl ⁻	-55.5	-12.7	-0.10	-56.8	-90.3	0.23

*¹ calculated from the values of s_-° based on $s_-^{\circ}(\text{H}^+) = 0$.

*² g H₂O/g dry membrane without counterions.

図6は膜 STA-3 について対イオンを変えたときの $\Delta\psi/\Delta T$ の依存性を示している。 $\Delta\psi/\Delta T$ の絶対値は、大まかには含水量の減少に伴って減少する傾向を示している。これらの結果から表3に示した電気浸透と熱浸透の結果から水の項を差し引き、イオンのエントロピー差 ($\bar{s}_+ - \bar{s}_-$) を 0.1mol/kg について求めると表3の5列目のようになる。単原子イオンと多原子イオンのエントロピーへの寄与は単純には比較できないが、大まかには、含水量の減少とともにエントロピー差も減少し、膜内対イオン濃度の高い程エントロピーが減少し安定していることを伺わせる。

3. 2. 濃淡膜電位

(4)式で示される銀塩化銀電極を用いた場合に測定される電位差 $\Delta\psi_{ob}$ には膜電位 $\Delta\psi_M$ と電極電位 $\Delta\psi_E$ が含まれ、1-1電解質系でカチオンとアニオンの輸率を t_+ と t_- とすると次式が得られる。

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

$$t_+/t_- = (2/3)(l_+/l_-)(\phi X/c') + l_+/l_- \quad (\text{at high concentrations}) \quad (7)$$

カチオン交換膜 SA-10 について、Cl と LiCl 溶液での(7)式の関係を図7に示す。濃厚溶液では直線関係に乗っており、切片と勾配からカチオンとアニオンの移動度の比 l_+/l_- と有効電荷濃度 ϕX を求めることができる。このようにして求めた値が表4に示されている。K, Na, Li となるにしたがって ϕX の値も大きくなっている。このことは、KCl, NaCl, LiCl の順に高濃度では活量係数が大きくなっているのに対応している。

(5)式で示されるカロメル電極を用いた場合に測定される電位差 $\Delta\psi_{ob}$ には膜電位 $\Delta\psi_M$ と液間電位 $\Delta\psi_L$ が含まれる。液間電位については Henderson の式を用いて見積もり差し引き、膜電位を求めた。濃厚溶液では(8)式が成立する。

$$-(\Delta\psi_M - \tau_0\Delta\mu_0) = (RT/F)(\phi X/2)[(c''/c') - 1]/c'' + (RT/F)[(l_+ - l_-)/(l_+ + l_-)] \ln(c''/c') \quad (8)$$

(8)式の左辺 $-(\Delta\psi_M - \tau_0\Delta\mu_0)$ を濃度の逆数に対してプロットすることにより、銀塩化銀電極を用いた場合と同様にして ϕX と l_+/l_- を求めることができる。このようにして求めた結果も表4に示してある。KCl の場合は液間電位の補正がいらないためか、どちらの電極を用いてもよい一致が見られた。しかし、NaCl と LiCl の場合は、カロメル電極を用いた場合は、濃厚溶液での液間電位の補正に無理があるのか、最も濃厚な範囲で直線からはずれ、銀塩化銀電極を用いた場合と異なった。

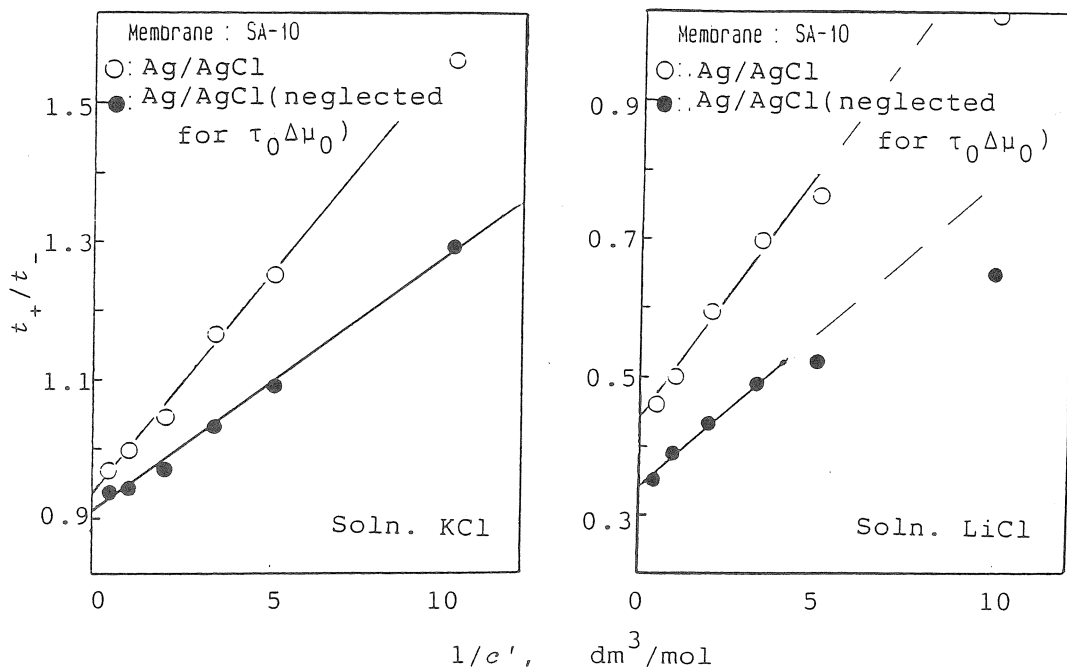


Fig. 7. The relationship between t_+/t_- and $1/c'$ with membrane SA-10 at high concentrations of KCl and LiCl solutions.

Table 4. The values of l_+/l_- and ϕX at high concentrations.

membrane	electrode	l_+/l_-			$\phi X (\text{mol}/\text{dm}^3)$		
		KCl	NaCl	LiCl	KCl	NaCl	LiCl
SA-10	calomel	0.972	0.785	0.695	0.072	0.072	0.075
	Ag/AgCl	0.955	0.640	0.448	0.078	0.132	0.221
SA-15	calomel	0.940	0.774	0.622	0.043	0.046	0.043
	Ag/AgCl	0.932	0.638	0.435	0.048	0.061	0.127
(at infinite dilution)		0.96	0.65	0.50			

5. 結論

(1) 一般に使用されている膜厚が 0.1mm 位でも測定できる熱膜電位セルを開発することができた。

(2) 熱膜電位, 熱浸透, 圧力差に基づく体積流束と電気浸透の結果から膜内の輸送エントロピーと外部溶液の部分モルエントロピーの差を求めることができ, 膜内におけるイオンの安定度を推定する尺度が得られた。

(3) 濃厚溶液における濃淡膜電位の測定には銀塩化銀電極が適していることが判明した。

文献

1. M. Tasaka, Pure Appl. Chem., 58(1986) 1637-1646.
2. M. Tasaka, S. Morita and M. Nagasawa, J. Phys. Chem., 69(1965) 4191-4197.
3. G. Scatchard and W. H. Orttung, J. Colloid Interface Sci., 22(1966) 12-18.
4. 田坂, ソルト・サイエンス研究財団平成2年度助成研究報告集 I (1992), 211-221.
5. 田坂, ソルト・サイエンス研究財団平成3年度助成研究報告集 I (1993), 95-105.

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

(1) Thermal membrane potential is interesting because the quantities of the entropy of matter transported can be estimated from the experimental data. However, the heat flux across the membrane is so high that it is difficult to get reproducible experimental data. Then, we tried to make an improved cell for thermal membrane potential measurements. In the new cell the membrane was used as a ribbon with the two contacts to the external solutions on opposite sides and separated by 0 to 10 mm. Thermal membrane potential across anion-exchange Aciplex test membranes STA-1 to 5, of which the thickness is about 0.1 mm, was measured using the new cell. Thermal membrane potentials across STA-2 to 5 were nearly equal to each other regardless of the differences in the water content, the ion-exchange capacity and the DVB content. However, the difference between the transported entropy of counterions and the partial molar entropy of the ions in the external solutions, which corresponds to the stability of counterions in the membrane, decreases roughly with the decrease of water content or molality of fixed charges in the membrane. The absolute values of thermal membrane potentials across STA-3 increased in the order CH_3COO^- , F^- , IO_3^- , Cl^- for counterions.

(2) Concentration membrane potential across two cation-exchange membranes was measured at high concentrations of KCl, NaCl and LiCl with silver/silver chloride and calomel electrodes and the effective concentration of fixed charges and the mobility ratio of cations and anions were determined.