

助成番号 9915

イオン交換膜における水移動と高度塩濃縮に関する研究(Ⅲ)

助成研究者：谷岡 明彦(東京工業大学大学院理工学研究科)

共同研究者：山本 涼太郎(東京工業大学大学院理工学研究科)

我々は高効率で塩を得るために、海水を8～9倍に濃縮するイオン交換膜の開発をめざした基礎研究を、理論および実験の両面から進めて来た。原理的には電気浸透流や浸透圧差に基づく水の移動を防ぐことが必要であり、そのためには含水率の低い膜を作製することが求められている。しかしながら含水率の低い膜は電気抵抗が著しく大きくなるだけでなく、いくつかの新たな問題を生じる。我々はすでに含水率の低下は膜中の固定荷電基と対イオンとの間に強い相互作用が働き見かけのイオン交換容量著しく下げることが明らかになってきた。またこれを説明する理論としてイオンペア理論を提案してきた。前回の研究では少なくともイオン交換膜/有機溶媒系のように誘電率が低い系ではこのことがあてはまることを明らかにしてきた。しかし、これまでは含水率の低い系において実験的な検証を行っておらず、また膜中の対イオンと副イオンによるイオンペア形成について考慮に入れていなかった。そこで本研究ではこれらの問題点についてさらに詳細に検討すると共に、含水率の低い膜を作製し種々の電解質を用いた電位測定の結果から得られるパラメータに関してイオンペア理論との比較を行い、高濃度塩濃縮のための膜の材料設計を行うための基本的知見を得ることとした。

ここでは実験的に有効荷電密度を求めるため、ポリアクリロニトリルとポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用いて含水率の異なる膜を作製し、膜電位測定及び電解質の吸着実験を行った。電解質はLiCl, NaCl, KClを使用した。その結果、両実験ともに、膜の含水率が低下し固定荷電密度が増加すると、膜中におけるイオンペア形成がより起こりやすくなるということが示された。また、 $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ の順で固定荷電基とよりイオンペアを形成しやすいということがわかった。一方で、イオンペア理論により求めた、有効荷電密度の含水率依存性及び電解質依存性は、実験値と定性的に一致した。さらに有効荷電密度の電解質依存性はイオンの水和エネルギーの違いよりむしろ、イオン-イオンの中心間距離が各電解質により異なることが大きく影響を及ぼしているということが明らかとなった。

以上の結果から、単純にイオン交換容量を増やし含水率を増加させることが必ずしも高濃度塩濃縮につながらないことを示唆している。

助成番号 9915

イオン交換膜における水移動と高度塩濃縮に関する研究(Ⅲ)

助成研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学大学院理工学研究科)

共同研究者：山本 涼太郎 (東京工業大学大学院理工学研究科)

1、 目的

我々は高効率で塩を得るために、海水を8～9倍に濃縮するイオン交換膜の開発をめざした基礎研究を、理論および実験の両面から進めて来た。原理的には電気浸透流や浸透圧差に基づく水の移動を防ぐためには含水率の低い膜を作製することが求められている。しかしながら低含水率の膜は電気抵抗が大きいだけでなく、固定荷電基と対イオン間の相互作用により見かけのイオン交換容量が著しく低い。このことを説明するためにイオンペア理論を提案し、前回の研究では少なくともイオン交換膜/有機溶媒系のように誘電率が低い系に適用できることを示してきた[1,2,3,4]。しかし、これまでは低含水率系において実験的な検証を行っておらず、また膜中の対イオンと副イオンによるイオンペア形成について考慮に入れていなかった。そこで本研究ではこれらの問題点についてさらに詳細に検討すると共に、高濃度塩濃縮のための膜の材料設計を行うための基本的知見を得ることとした。

2、 方法

2、 1、 理論的背景

2、 1、 1、 膜電位

膜の両界面で観察される膜電位 $\Delta\phi$ は次式となる。

$$\begin{aligned}
 \Delta\phi &= \phi_d - \phi_0 \\
 &= \Delta\phi_{Don(0 \rightarrow m)} + \Delta\phi_m + \Delta\phi_{Don(m \rightarrow d)} \\
 &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_d}{C_0} \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{2C_0}{QC_x}\right)^2}{1 + \left(\frac{2C_d}{QC_x}\right)^2}} + W \ln \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_d}{QC_x}\right)^2} + W}{\sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{QC_x}\right)^2} + W}
 \end{aligned} \tag{1}$$

ここで、 W は

$$\frac{\omega_{m+} - \omega_{m-}}{\omega_{m+} + \omega_{m-}} = W \quad (2)$$

C_x は膜の正味の荷電密度、 Q は荷電密度の有効性を表わすパラメータである。従って、外部溶液濃度を変化させ左右溶液相に発生する膜電位を測定し、その結果を(1)式を用いてフィッティングする事により、膜の有効荷電密度(QC_x)及び W の値を得ることができる[5]。

2、1、2、イオンペア理論

中性分子である電解質(AB)が水に溶解すると電解質は解離し、カチオン(A^+)とアニオン(B^-)に分かれる。その際、イオンの解離は以下のような解離平衡に従う。



この時、イオンの解離定数(K)は次の(4)式のようにになる。

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (4)$$

同様にイオンペアに関して(5)式のような結合平衡を考えれば、イオンペアの解離定数(K_A)を(6)式のように定義することができる。



$$K_A = \frac{[AB \text{ (ion pair)}]}{[A^+][B^-]} \quad (6)$$

したがって、図1に示すように固定荷電基と対イオン、及び対イオンと副イオンとのイオンペアを考慮すると、結合定数は次式となる。

$$K_{XA} = \frac{[XA]}{[A^+][X^-]} = \frac{C_x - C_x'}{C_{m+}' C_x'} \quad (7)$$

$$K_{AB} = \frac{[AB]}{[A^+][B^-]} = \frac{C_{m-} - C_{m-}'}{C_{m+}' C_{m-}'} \quad (8)$$

ここで、 C' のようにプライムの付いている値はイオンペア形成後の値を示し、 C_x , C_{m+} , C_{m-} は、膜の固定荷電密度、膜中におけるカチオンの濃度、膜中におけるアニオンの濃度をそれぞれ表す。また、膜中の電気的中性条件は以下のように表される。

$$C_{m+}' = C_x' + C_{m-}' \quad (9)$$

したがってイオンペア形成後の膜中の固定荷電密度と対イオン濃度は

$$C_X' = \frac{C_X}{1 + C_{m+}' K_{XA}} \equiv Q' C_X \quad (10)$$

$$C_{m+}' = \frac{K_{AB} C_X' - 1 + \sqrt{(K_{AB} C_X' + 1)^2 + 4K_{AB}(C_{m+} - C_X)}}{2K_{AB}} \quad (11)$$

ここで Q' は荷電基の有効性を表すパラメータ、 C_{m+} はイオンペアを形成しない理想的な系における膜中での対イオン濃度であるが今回は簡単のために濃度勾配一定の仮定を置き次式で表わす。

$$C_{m+}(x) = \frac{C_{m+}(d) - C_{m+}(0)}{d} x + C_{m+}(0) \quad (12)$$

ここで、 d は膜厚である。したがって K_{XA} 、 K_{AB} を求めることができれば、膜中で実際に働いている荷電基の量を得る。

ところでイオンペアによると[6,7]、イオンペアの結合定数はある瞬間において、イオンペアを形成しているイオンの数（中心間距離 a に存在するイオンの数）と、フリーなイオンの数との比から決定される。また、イオンは Boltzmann 分布をしていると仮定しているから、イオンペアの結合定数は (13) 式となる。

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} a^3 \exp(-U_a / kT) \quad (13)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 k は Boltzmann 定数、 U_a はイオンからの距離 a におけるポテンシャルエネルギーである。従って、膜中における固定荷電基と対イオン及び対イオンと副イオンとの解離定数は

$$K_{XA} = \frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} a_{XA}^3 \exp(-U_{a_{XA}} / kT) \quad (14)$$

$$K_{AB} = \frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} a_{AB}^3 \exp(-U_{a_{AB}} / kT) \quad (15)$$

2、2、 実験

2、2、1、 試料

膜の作製にはポリアクリロニトリル(PAN, $M_w=130,000$; 三菱レ)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa, $M_w=70,000$; Aldrich) 及びジメチルスルホキシド (DMSO, 特級; 和光) を使用した。

PAN と PSSNa の 15wt%DMSO 溶液を調整した。このとき PSSNa の

割合はポリマー全体に対して 5wt%である。溶液をガラス板上にキャストし 80℃で熱風乾燥を行った後、25℃のイオン交換水中に浸漬し、膜を凝固させ、試料膜を得た。

2、2、2、膜のキャラクタリゼーション

対イオンを Na 形とし、イオン交換水中で平衡状態にある試料の膜厚を測定した。また含水率(w_{water})は (16) 式により求めた[8]。

$$w_{water} = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{wet}} \times 100 \quad (16)$$

ここで w_{wet} は含水重量、 w_{dry} は乾燥重量である。膜の固定荷電密度は pH 滴定により求めた[9]。対イオンを H 形とした膜を取り出し、表面に付着した水分を除去後、膜を 3 mol/l の KCl 溶液に浸漬した。これを 0.1 mol/l の NaOH 溶液で滴定し、中和に要した NaOH の量(V_{NaOH})を測定した。膜の固定荷電密度(C_x)は (17) 式から、イオン交換容量(IEC)は (18) 式からそれぞれ求めた。

$$C_x = \frac{0.1 \times V_{NaOH}}{w_{wet} \times (w_{water} / 100)} \times \rho_{water} \quad (17)$$

$$IEC = \frac{0.1 \times V_{NaOH}}{w_{wet} \times (1 - w_{water} / 100)} \quad (18)$$

ここで、 ρ_{water} は膜中における水の密度(=1g/cm³)である。

2、2、3、膜電位測定[10]

膜をセルの中央に挟み、左右のセルには濃度の異なる電解質溶液を満たした。有効膜面積は 7.07cm² であり、各セル中の電解質溶液の量はそれぞれ 200ml とした。

膜の左側セルの電解質濃度を 1x10⁻³ mol/l に固定し、膜の右側セルの電解質濃度を 1x10⁻³~3 mol/l まで変化させ、左右セル間に発生する電位の測定を行った。使用した電解質は LiCl, NaCl, KCl である。

2、2、4、吸着実験[11]

あらかじめ対イオンの交換を行った膜を 2mol/l の電解質溶液に浸した。平衡に達した後、膜を取り出し、膜表面に付着している余分な電解質溶液を除去し 50ml のイオン交換水中にて膜中の電解質の抽出を行った。抽出された電解質濃度(C_n)の定量を電気伝導度測定により行った。外部溶液相に対する膜相での電解質濃度の比(Λ)は

$$\Lambda = \frac{\sum_{n=1}^N C_n \times \frac{50}{1000} / \frac{w_{wet} - w_{dry}}{\rho_{water} \times 1000}}{2} \quad (19)$$

ここで w_{wet} は含水重量、 w_{dry} は乾燥重量、 N は抽出回数である。

3、 結果と討論

3、 1、 膜のキャラクタリゼーション

表1に作製した膜の物理化学的特性を示す。含水率の異なる3種の膜を作製することができた。キャスト溶液中のPANとPSSNaの混合比はすべての膜(CEM12-23)で等しいにも関わらず、イオン交換容量は含水率が增大するに従い増加している。これは、含水率が大きくなると親水基であるスルホン酸基が膜表面上に多く現れ、イオン交換容量が増大していると考えられる。逆に固定荷電密度は含水率の増大に従い減少する。

3、 2、 膜電位測定

図2にCEM12における膜電位測定の結果を示す。CEM18及びCEM23についても同様の結果が得られた。グラフ中の各点が実験値を表す。実線は実験値に対して(1)式を用いてフィッティングを行ったものである。すべての測定結果に対して理論値はよい一致を示し、得られた各種パラメータの値を表2、3、4に示す。

図3に膜中のアニオンの移動度に対するカチオンの移動度の比($r=\omega_+/ \omega_-$)を示した。膜中のカチオンとアニオンの移動度の比は、膜の含水率の低下とともに減少する。つまり膜の含水率が低下すると、膜の固定荷電密度が増加する。このとき、膜の空孔中の表面電荷密度も大きくなるため、孔表面付近の電場が強くなる。この孔表面からの電場により孔表面近傍における水分子が配向し、局所的誘電率が低下する。従って、膜中において固定荷電基と対イオンとの間の静電相互作用が強くなる。そのため、膜中における対イオンの移動度が水溶液中と比較して小さな値となる[2]。つまり膜の含水率低下で、膜中においてイオンペアを形成しているということを示唆している。

さらに、膜中における移動度の比と同様に、膜中における固定荷電基と対イオンとの相互作用を表す量として固定荷電基の有効性を表

すパラメータ Q が挙げられる。含水率が低下し、固定荷電基と対イオンとの相互作用が強くなると、イオンペアを形成し、見かけ上無荷電粒子として振る舞うため、 Q 値は小さな値をとる。膜電位測定から求めた Q は膜の含水率が低下すると減少し、含水率の低下が膜中におけるイオンペア形成をより生じやすくすることを示している。

3、3、吸着実験

吸着実験の結果によると、各膜ともに、 $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$ の順で電解質を取り込みやすい。ところで、Donnan 平衡、電気的中性条件、吸着量の定義式 (19) から次式が導かれる。

$$Q = \frac{\gamma_+^E \gamma_-^E}{\sqrt{\left(\frac{C_x}{C_-^E} + \Lambda\right) \Lambda}} \quad (20)$$

ここで、 γ_+^E, γ_-^E は外部溶液中におけるカチオン、アニオンの活量係数、 C_-^E は外部溶液中のアニオンの濃度を表す。吸着実験からも、含水率が減少すると Q が減少するという結果を得ることができた。

3、4、計算結果と実験値との対比

図4に膜の固定荷電密度を 1.02 mol/l とし、各電解質について表面電荷密度を変化させた場合の計算結果を示した。この時用いた物理定数の値と表5に示す。膜の表面電荷密度が大きくなるにつれて Q' の値が小さくなる。これは、表面電荷密度が増大することで孔表面近傍の誘電率が低下し、イオンペア形成がよりおきやすくなっていることを示している。また、 $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ の順に Q' の値が小さくなっており、これは実験により求めた結果と一致する。

この原因として次の2点が考えられる。まず、固定荷電基と対イオンとのイオンペアの中心間距離が電解質により異なるということ。次に、イオンの水和エネルギーがそれぞれのイオンで異なるということ。すなわち、イオンの水和エネルギーが大きい場合においては、誘電率が異なる媒体へ移動する際のエネルギー変化が大きい。そのため、孔表面近傍の誘電率の小さい領域においてイオンの濃度が低下し、イオンペアを形成しにくくなる。そこで、我々はイオンの水和エネルギーの項を除いて計算を行い、 Q' の電解質依存性に関して、どちらが支配的な因子として働いているかについて考察した。イオンの水和エネルギー

ギーの効果を除いた場合においても $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ の順に Q' の値が小さくなっていることから、少なくとも表面電荷密度の大きさが $0.4 < \sigma_0 < 2.5 \text{ C/m}^2$ の範囲において、イオン半径の違いにより Q' の電解質依存性が決定されるということを示している。

以上の結果、低含水率荷電膜における膜有効電荷密度の低下現象を説明できた。また、 Q 値の電解質依存性についても、理論的予測は実験結果をよく説明しており、本理論の有用性を示している。

4、 結論

膜の含水率が低下すると、固定荷電基と対イオンとの間におけるイオンペア形成がより起こりやすくなるということが示された。 Q 値の電解質依存性にはイオンの水和エネルギーの違いよりむしろ、イオン-イオンの中心間距離が各電解質により異なることが大きく影響を及ぼしているということが明らかとなった。

以上の結果から、単純にイオン交換容量を増やし含水率を増加させることが必ずしも高濃度塩濃縮につながらないことを示唆している。

5、 参考文献

- 1) S. Mafé, P. Ramírez, A. Tanioka, J. Pellicer, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1851
- 2) T. -J. Chou, A. Tanioka, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 129
- 3) T. -J. Chou, A. Tanioka, *J. Membr. Sci.* **1998**, 144, 275
- 4) T. -J. Chou, A. Tanioka, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7198
- 5) M. Higa, A. Tanioka, K. Miyasaka, *J. Membr. Sci.* **1991**, 64, 255
- 6) R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5059
- 7) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, **1970**
- 8) 山邊 武郎, 妹尾 学, イオン交換樹脂膜, 技報堂 **1964**
- 9) S. Kawaguchi, Y. Nichikawa, T. Kitano, K. Ito, A. Minakata, *Macromolecules*, **1991**, 23, 2710
- 10) M. Higa, A. Tanioka, K. Miyasaka, *J. Membr. Sci.* **1990**, 49, 145
- 11) E. H. Cwirko, R. G. Carbonell, *J. Membr. Sci.* **1992**, 67, 211

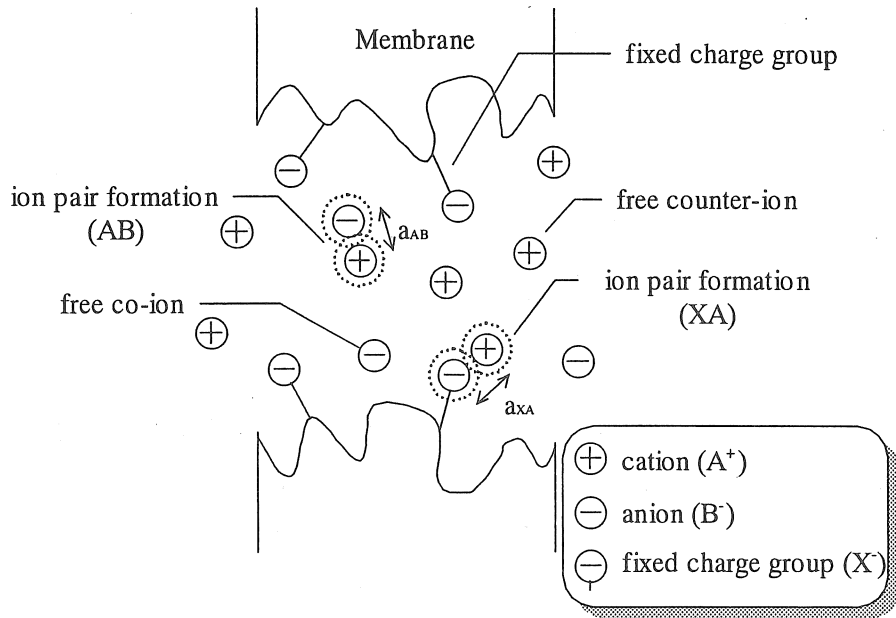


Fig. 1 Simplified view of the ion pairing phenomena.

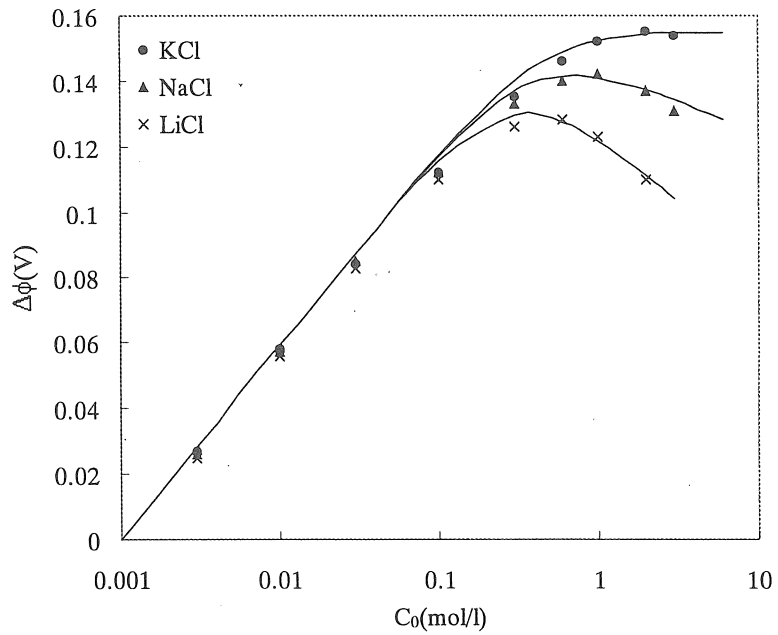


Fig. 2 Membrane potential of CEM12. Solid lines show the theoretical results.

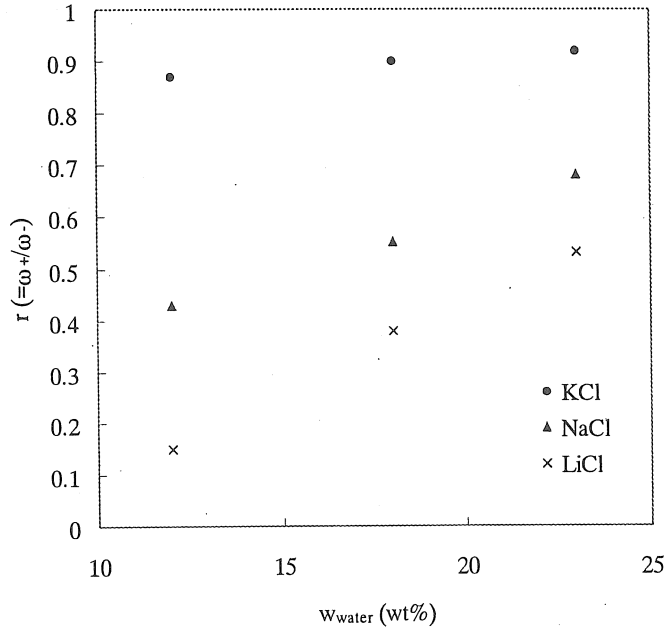


Fig. 3 Mobility ratio of cation to anion in a membrane (r) against methanol weight fraction.

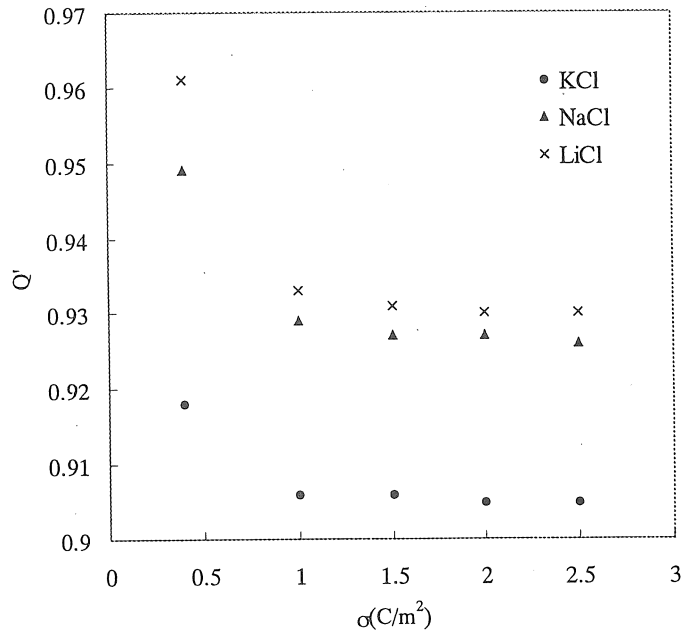


Fig. 4 Charge effectiveness (Q') against membrane surface charge density at $C_x = 1.02$ [mol/l] .

Table 1 Physicochemical properties of a blend membrane mixed with PAN and PSSNa

	w_{water}	C_X	IEC	d
CEM12	12	1.02	0.130	26
CEM18	18	0.86	0.189	37
CEM23	23	0.75	0.225	47

w_{water} [wt%] : water content of the membrane

C_X [mol/l] : fixed charge density of the membrane

IEC [meq./g·dry membrane] : ion exchange capacity of the membrane

d [μm] : thickness of the membrane

Table 2 Effective charge density (QC_X)

	KCl	NaCl	LiCl
CEM12	0.52	0.61	0.75
CEM18	0.49	0.62	0.71
CEM23	0.48	0.65	0.70

QC_X [mol/l] : effective charge density of the membrane

Table 3 Cation to anion mobility ratio in the membrane (r)

	KCl	NaCl	LiCl
CEM12	0.87	0.43	0.15
CEM18	0.90	0.55	0.38
CEM23	0.92	0.68	0.53
In water	0.96	0.66	0.51

r [-] : the cation to anion mobility ratio in the membrane

Table 4 The value of charge effectiveness (Q)

	KCl	NaCl	LiCl
CEM12	0.52	0.60	0.74
CEM18	0.57	0.81	0.83
CEM23	0.64	0.86	0.97

Q [-] : the value of charge effectiveness

Table 5 Center-to-center distance used for numerical calculation

	a_{XA}	a_{AB}
K^+	3.32	3.32
Na^+	2.83	2.83
Li^+	2.57	2.57

a_{XA} [\AA] : center-to-center distance between fixed charge group and counter-ion

a_{AB} [\AA] : center-to-center distance between counter-ion and co-ion

Study on Water Transport and Highly Concentrating Sea Water through Ion-exchange Membrane (III)

Akihiko Tanioka and Ryotaro Yamamoto

Department of Organic and Polymeric Materials

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Summary

In order to produce the salt from sea water the concentration is increased by about 5 times by electro dialysis procedure before evaporation. Recently it is desired that the sea water should be concentrated by 8 or 9 times to obtain the salt in the higher efficiency. In principle it is necessary to reduce the water transport based on the electroosmotic and osmotic flows. Preparation of the ion-exchange membrane, which has low water content, is one of the solutions for this process. However, it decreases the effective fixed charge density (effective ion capacity) and increase the membrane electric resistance. In the previous report it was confirmed that the effective ion-exchange capacity and ionic mobility were reduced in the system of salt-aqueous organic solutions in which the dielectric constant was smaller than in water. In this study the ion pairing between a counter-ion and a co-ion in the membrane was also theoretically considered in addition to that between a counter-ion and a membrane fixed charge group, and the experimental results compared with the theoretical ones. Experimental results showed that the ion pairing between a counter-ion and membrane fixed charge groups was increased, if water content of the membrane was decreased, or the membrane fixed charge density was increased. The theoretical results agreed with the experimental results, qualitatively. It was suggested that the increase of ion-exchange capacity in the state of the low water content was not necessarily advantageous in order to develop the ion-exchange membrane for highly concentration sea water.