

発表番号 5 (0506)

膜におけるイオン輸送に及ぼす高次場の影響に関する研究 III

谷岡 明彦 (東京工業大学大学院理工学研究科)
皆川 美江 (東京工業大学大学院理工学研究科)
松本 英俊 (東京工業大学大学院理工学研究科)
山内 昭 (九州大学大学院理学研究院)
吉田 章一郎 (東京医薬専門学校)
須藤 雅夫 (静岡大学工学部)
岩本 和敏 (東海大学開発工学部)
太田 健一郎 (横浜国立大学大学院工学研究科)

東京工業大学 谷岡 明彦らは前回の助成で攪拌の方法により電解質の輸送が異なることを判明した。得られた知見から特に低周波振動による電解質物質透過の影響を引き続き検証し、今年度は電解質混合溶液からイオンの透過量を測定し、攪拌方法による影響の検討を行った。

本研究では水中におけるイオン輸率に大きな差がない塩化ナトリウムと塩化カリウム混合溶液を用いて低周波

振動によるイオン交換膜における透過輸送への影響を検証した。

その結果 電解質イオン透過は膜の構造や膜界面の影響及び振動される水の影響を受けると考えられる一方、低周波振動における透過において K イオンは安定にイオン交換膜を透過すること、また Na イオンと K イオンを分離は非常に難しいことであるが、Na と K の水中の輸率が膜中における値と近似していることが明らかとなった。

助成番号 0506

膜におけるイオン輸送に及ぼす高次場の影響に関する研究 III

谷岡 明彦 (東京工業大学大学院理工学研究科)
 皆川 美江 (東京工業大学大学院理工学研究科)
 松本 英俊 (東京工業大学大学院理工学研究科)
 山内 昭 (九州大学大学院理学研究院)
 吉田 章一郎 (東京医薬専門学校)
 須藤 雅夫 (静岡大学工学部)
 岩本 和敏 (東海大学開発工学部)
 太田 健一郎 (横浜国立大学大学院理工学研究科)

1. はじめに

膜中のイオン輸送は、膜面に対して法線方向の力によって駆動される。一般的にこの駆動力として浸透圧(濃度差)、電位差、静水圧差が利用される事が多いが、温度差、磁場等についても多く検討されている。因果関係の明確な駆動力とは別に理論的にまた多くの実験的事実や経験的に物質の輸送が効果的に行われる様々な[場]が存在する。たとえば最近の理論では膜界面に平行な電場が界面分極の効果を低減し、輸送や分離効果を上昇させたり、流れに直角方向の磁場が分離効率を上昇させるという経験則が報告されている。さらに超音波利用やレーザー光照射による海水の淡水化やジェット噴流による物質分離など輸送現象を現在の理論だけでは整理できない事実が多く報告されるようになった。我々はこれらの現象を支配する因子を[高次場]と呼ぶ。しかし高次場によりもたらされる現象には事実関係が明確でないものが多く、今後物質・分離をさらに進める上で非常に大きな障害となり始めている。ここでは数種類の高次場に関して研究の中から低周波振動に関する研究を先回から行ってきた結果、透過物質違いによる透過現象の影響と溶液を攪拌する方法により透過量が異なることを検証した。先回得られた知見を基に本研究では昨年度同様、駆動力の「場」を“低周波振動”として溶液に一定の振動を与え、膜を介して混合溶液におけるイオンの透過現象及びイオン分離の可能性を検証した。

2. 高次場について

2.1 高次場の種類

物質の輸送現象に影響を及ぼす高次場として一般的に考えられるものを次に示す。

- 1) アンフォテリック表面に平行な電場
- 2) 電磁波

- 3) 超音波
- 4) 低周波振動
- 5) レーザー光照射
- 6) ジェット噴流
- 7) 酸化チタン等の反応場
- 8) 微生物による反応場

アンフォテリック表面に平行な電場に印加すると、膜界面で渦電流が生じるとされている。このことは拡散電気二重層の領域を攪拌していることに対応しているとされている。このように拡散電気二重層を攪拌することは、電解質の膜透過現象に大きな影響を与えるものと考えられることができる。拡散電気二重層の攪拌はこれまでも超音波やジェット噴流等により検討されて来たが、ここでは低周波振動の影響について論じたい。低周波振動の影響は電気分解において効果的であることが指摘されているが、透析現象に関してはほとんどその影響が論じられていない。

3. 目的

昨年度は低周波振動の影響について、単独物質即ちKCl及びNaClのイオン交換膜における透過現象について検討した。その結果これらの電解質の透過現象が低周波振動の影響を著しく受けることが明らかとなった。本年度の研究ではKCl及びNaClの混合溶液下で同様の実験を行い低周波の影響について論じる。

ここでは低周波の影響を見るためにスターラーによる攪拌を行い、低周波振動による攪拌との結果を比較した。両者を比較するにあたり装置的な制約から次のような攪拌条件を設定した。

- [a]スターラーによる攪拌:電解質溶液を含むセル及びイオン交換水のセルの一方及び両方を攪拌する。
 [b]低周波振動による攪拌:電解質溶液を含むセル及

びイオン交換水のセルの一方に低周波を与える。

単独物質の透過測定結果によると、電解質物質輸送はスターラー攪拌による透過量が多くとくにイオン交換水側の攪拌はより物質の透過を促進することが判明した。また低周波振動による場合は透過がスターラー攪拌に比べ抑制されていることが判明した。しかしスターラーによる攪拌において NaCl 及び KCl の透過量に大きな差は検知できなかったが、低周波振動による輸送において透過量が異なる知見を得た。

そこで、本年度は低周波振動攪拌の影響を一価の電荷をもつ2種類イオン、すなわち NaCl 及び KCl の混合溶液において物質の透過現象をさらに検討した。

本研究では、昨年同様のイオン交換膜を使用し、電解質の濃度を変化させ実験を行う。電解質濃度は拡散電気二重層に大きな影響を与えることから、低周波の影響を論じる上で必要と考えられ、その結果より詳細な知見が得られるものと期待される。

4. 実験

4.1 試料

膜として市販のカチオン交換膜を使用した。カチオン交換膜についてはこれまでに様々な研究が行われており、データを比較する上で重要である。

透過物質としては塩化ナトリウム及び塩化カリウムを使用した。膜の含水率、厚さは以下の表に示す。

表1 カチオン交換膜の物性値

膜	膜厚(μm)	含水率(%)	イオン交換容量	輸率 ¹⁾
IEM	200	35	2.8 meq·g ⁻¹	0.91

輸率¹⁾: 0.5 M/0.25 M NaCl 中の膜電位から計算

本膜における塩の拡散係数は次のとおりである。

0.5 M: NaCl = 0.006~0.008 meq/cm²·Hr.N

次に比較のために水溶液中における電解質の拡散係数を及び陽イオンの輸率示す。

表2 水溶液中の電解質の拡散係数(25℃ D/10⁻⁹ m²s⁻¹)

濃度(M)	KCl	NaCl
0.01	1.917	1.545
0.05	1.864	1.507
0.1	1.844	1.483
0.5	1.850	1.474
1.0	1.892	1.484

(化学便覧)

表3 電解質の水溶液中の陽イオン輸率(25℃)

濃度(M)	KCl	NaCl
0.01	0.4902	0.3918
0.1	0.490	0.3853
0.2	0.4894	0.3821

(電気化学便覧)

4.2 装置

<膜透過実験装置>

膜を介して左右それぞれのセルからなっているガラス製の透過セルを使用した。Fig. 1-1 に実験に使用したセルの概略図を示す。

<低周波振動装置>

30 Hz 周波数の振動を与えることの出来る装置を作製(日本テクノ社製)し、電解質の透過の実験装置とした。装置の概略は Fig. 1-2 に示す。

本装置は数枚の平行板を振動させ 30 Hz の周波数を制御できる。

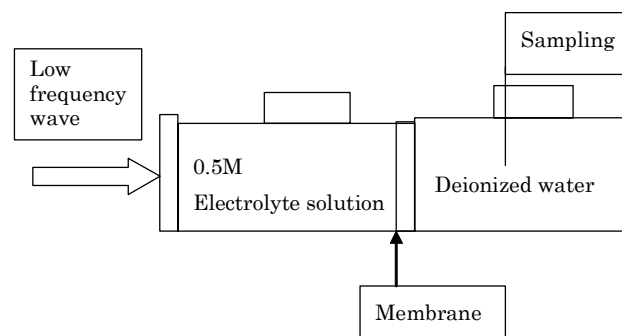


Fig. 1-1 透過セルと低周波振動を与える方向

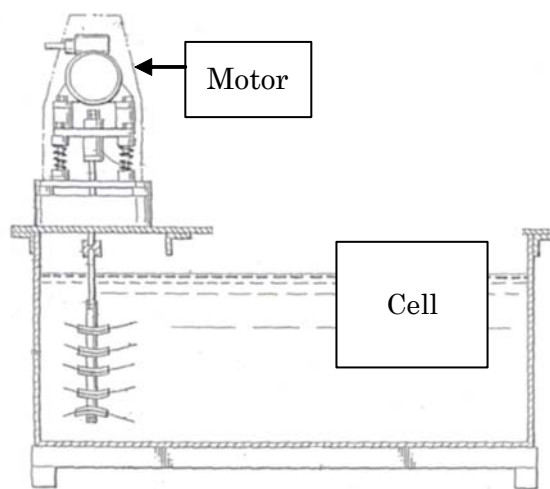


Fig. 1-2 低周波振動攪拌装置

4.3 膜透過実験

透過実験は2通りの方法で行った。①スターラーによる攪拌 ②低周波振動による攪拌である。なお低周波振動攪拌実験は本透過セルを低周波振動攪拌水槽中にいれ、低周波振動波が電解質溶液側セルの溶液に振動影響を与え、イオン交換膜面に及ぶようにした。これらの概略を Fig. 1-1 に示す。

2室透過セルに膜を装着させ、一方のセルに0.5MのNaCl溶液及びKCl溶液、もう一方のセルにイオン交換水を入れ、イオン交換水側に透過されてきた電解質イオンの経時変化量をICP(LEEMAN LABS/JEOL DATUM)により測定した。

低周波振動攪拌振動による透過実験の比較のためスターラーによる攪拌による透過実験を行い、次の2通りである。

- a) スターラーによる振動攪拌
 - ① 両セルを攪拌した場合
 - ② 片側セルを攪拌した場合(電解質溶液側及びイオン交換水側)
- b) 低周波振動による攪拌
 - ① 電解質溶液側

また、それぞれの攪拌下の透過実験に先立ち、全く攪拌しない条件下での透過電解質の経時変化量を測定した。測定時間は360分とした。測定温度は20℃である。

5. 結果と討論

Fig. 2-1 にカチオン交換膜におけるNaClまたKCl溶液単独の透過実験の結果を示す。また Fig. 2-2 にカチオン交換膜におけるNaClの透過量測定実験結果を示す。さらに Fig. 2-3 にカチオン交換膜におけるKClの透過量測定実験結果を示す。透過実験は両セルにスターラーで攪拌と電解質側へ30 Hz振動を与えた場合である。スターラーによる透過実験はNaCl, KClともに大きな差は

見られないが低周波振動による透過においてはKClの方が輸送されやすい結果となった。

Fig. 3 にスターラー攪拌下における混合溶液中の各イオンのカチオン交換膜における透過量の時間変化を示す。各実験条件における透過量の時間変化の結果から、Na⁺ K⁺共に電解質側攪拌の方がイオン交換水側のみ攪拌の場合より低くなっている。このことは膜界面の濃度により物質輸送が異なること示している。従って、イオン交換水側即ち透過側の濃度が極めて低いことから濃度分極の影響を著しく受けやすいことが原因と考えられる。

Fig. 4 に低周波振動攪拌下における混合溶液中のNa⁺ K⁺のカチオン交換膜における電解質の透過量の時間変化を示す。イオンの種類により透過量に違いが生じていることを示している。

Fig. 5 に電解質溶液側のみ攪拌した場合における各電解質の透過量の時間変化の結果を示す。Fig. 5-1 はスターラー攪拌下の結果であり、Fig. 5-2 は低周波振動攪拌下の結果である。スターラー攪拌ではナトリウムの透過量の方がカリウムより多いが、低周波振動攪拌ではカリウムの方が大きいことを示している。これらの結果は表2に示したNaCl, KClの水溶液中の拡散係数の値や表3に示した、Na⁺ K⁺の水溶液中の移動度の結果と対応している。このことは低周波振動を与えることにより、界面濃度分極が解消されることと膜中のイオンの移動度がより水溶液中に近いことを示唆している。

6. 結論

以上の研究結果から、低周波振動は界面の濃度分極の解消に有効的であることが明らかとなった。しかし今回の実験では、装置的な制限からガラス透過セルの外部から低周波振動を与えており、セル内部へは必ずしも有効でない。今後これらの効果を本格的に検証するには振動部分を透過セルに組み込んだ大掛かりな装置が必要である。

NaCl(s)又は KCl(s) —
 H₂O(s): 両セル攪拌

NaCl(30Hz)
 KCl(30Hz)-H₂O (-):
 電解質溶液側に低周波振
 動攪拌

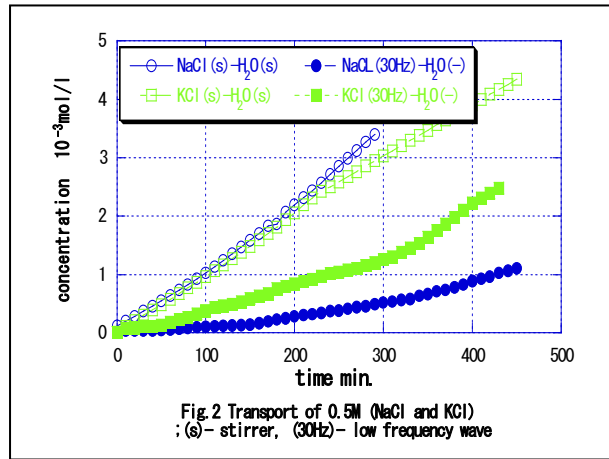


Fig. 2-1 単独電解質溶液における NaCl 及び KCl の透過量の時間変化測定結果(スターラ攪拌 (s) : 両側セル又は片側攪拌、低周波振動攪拌(30Hz) : 電解質溶液側攪拌)

▲ : 電解質溶液側スターラ攪拌
 ■ : 電解質溶液側低周波振動攪拌
 △ : イオン交換水側スターラ攪拌
 □ : 電解質溶液側低周波振動攪拌
 ○ : 無攪拌

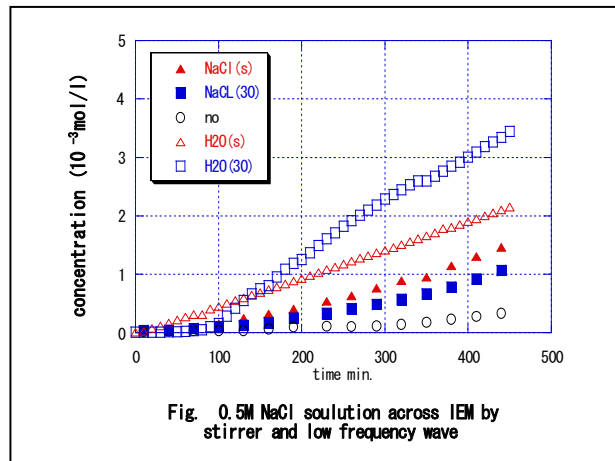


Fig. 2-2 単独電解質溶液における NaCl の透過量の時間変化測定結果(スターラ攪拌: 両側セル又は片側攪拌、低周波振動攪拌: 電解質溶液側攪拌)

▲ : 電解質溶液側スターラ攪拌
 ■ : 電解質溶液側低周波振動攪拌
 △ : イオン交換水側スターラ攪拌
 □ : 電解質溶液側低周波振動攪拌
 ○ : 無攪拌

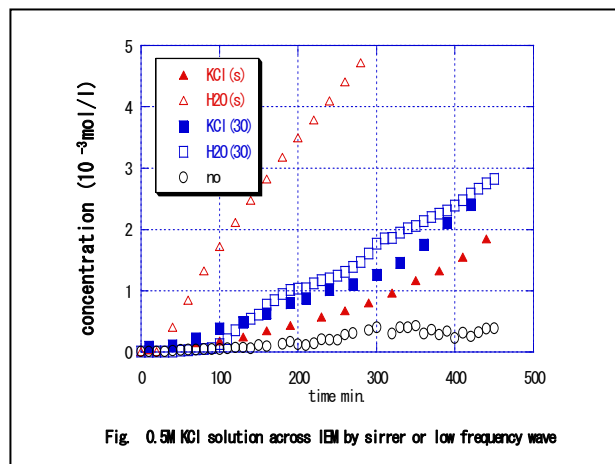


Fig. 2-3 単独電解質溶液における KCl の透過量の時間変化測定結果(スターラ攪拌: 両側セル又は片側攪拌、低周波振動攪拌: 電解質溶液側攪拌)

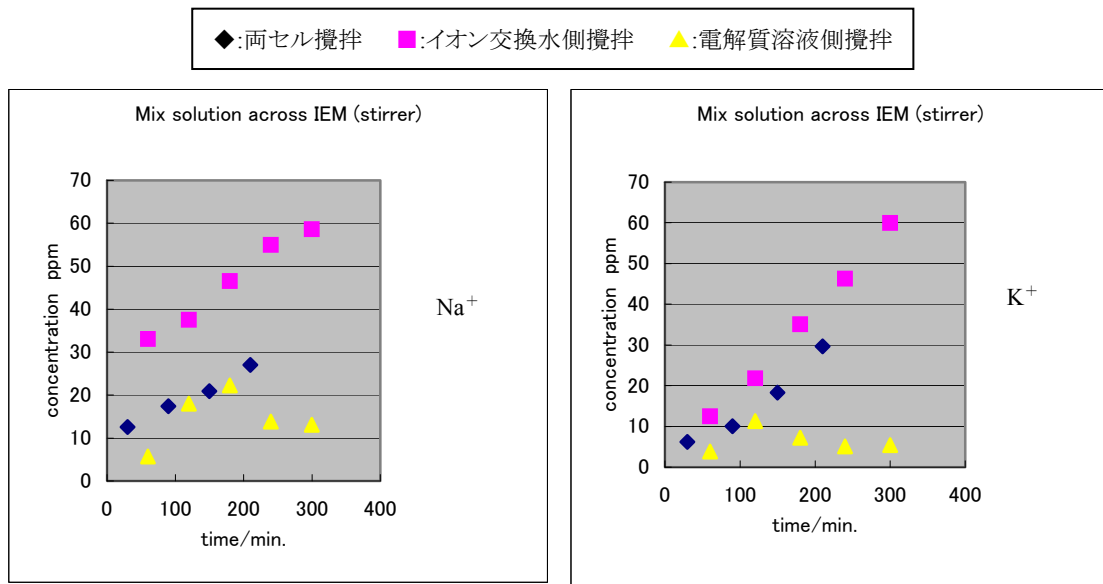


Fig. 3 混合電解質溶液透過結果(スターラ攪拌)

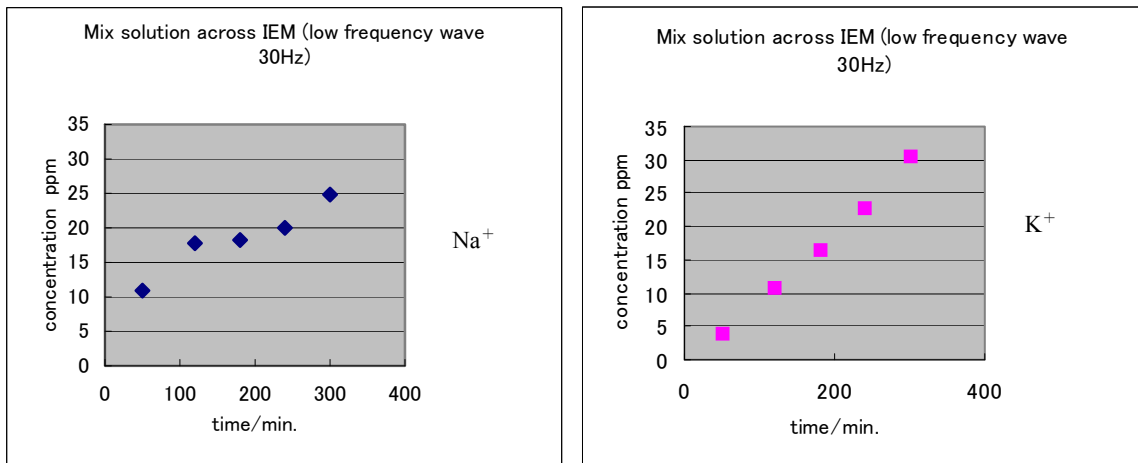


Fig. 4 混合電解質溶液透過結果(低周波振動攪拌)

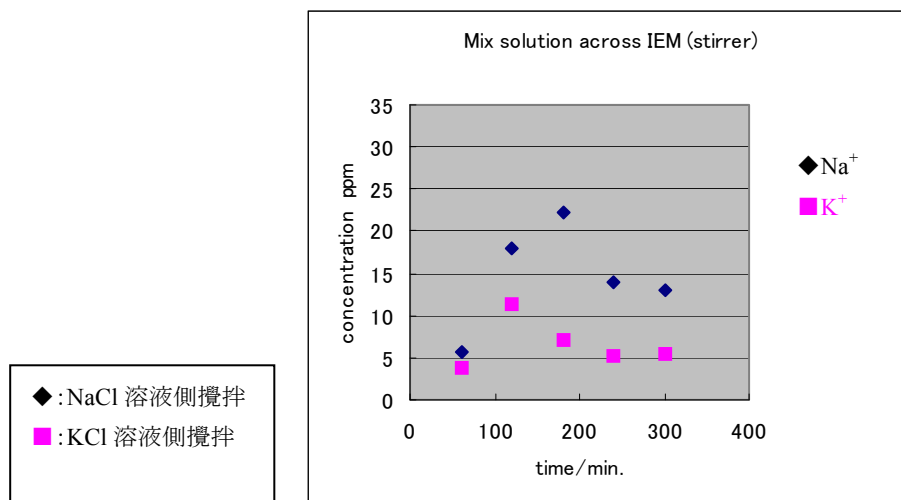


Fig. 5-1 混合溶液に於ける電解質イオン透過結果(スターラ攪拌)

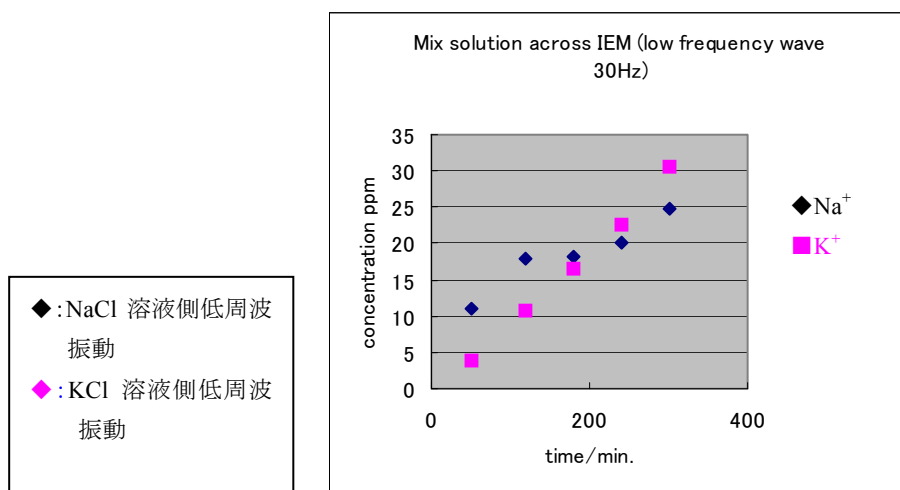


Fig. 5-2 混合溶液に於ける電解質イオン透過結果(低周波振動攪拌)

0506

Study for Effect of a Higher-order Field on Ionic Transport across a Membrane (III)

Grand-aided researchers: Akihiko Tanioka, Mie Minagawa and Hidetoshi Matumoto
(Tokyo Institute of Technology)

Collaborators: Akira Yamauchi (Kyushu University), Shoichiro Yoshida (Academy of Tokyo
Medical), Masao Sudo (Shizuoka University), Kazutoshi Iwamoto (Tokai University), and
Kenichiro Oota (Yokohama National University)

Summary

The higher-order field for membrane transport is considered as the field which is not concerning with the driving force in the membrane transport such as concentration, hydraulic pressure or electric field. The following cases are considered to be higher-order fields.

- 1) Electric field parallel to the amphoteric membrane surface
- 2) Electromagnetic field
- 3) Ultrasonic wave
- 4) Low-frequency wave
- 5) Laser
- 6) Jet flow
- 7) Reaction field by micro-organism

In this research, the effect of low frequency wave was examined. Mixed electrolytes of permeation are sodium chloride and chlorination potassium. The permeation of the electrolyte is tested by using commercial ion exchange membrane under the vibration of this moment. It was evidenced that an influence on surface side of a membrane clear and vibration of low frequency wave to solvent (water) was observed.