平成 17 年度功績賞

受賞論文

イオン交換膜の諸物性に関する研究 —複合型荷電膜の界面近傍におけるイオン輸送挙動—

山内 昭

九州大学大学院理学研究院
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

(受理日：2006 年 7 月 24 日)

要 旨

本研究では陰イオン交換膜にモザイク荷電膜を接合した新しい複合型荷電膜を電気透析用の膜として提案した。この膜はあらかじめ作製されたモザイク荷電膜に polymer gel の分散液を塗布し、さらに固定荷電基を付与した複合陰イオン交換膜として調製した。この複合膜を既存の単一型陰イオン交換膜と比較し、その性能を吟味した。膜物性評価には電気化学的手段の一つであるクロノポテンシオメトリーを導入し、限界電流密度を求めた。また電流—電圧測定も行ないその性能を比較・検討した。従来型のイオン交換膜との比較より、この複合型荷電膜はその限界電流密度の上昇が認められ、電気透析用膜としての有効性を示した。

1. はじめに

Wyllie¹⁾らによるイオン交換樹脂をバインダーで結合した不均質膜と Juda²⁾らによる縮合系均質膜が同時期に論文として発表されてから半世紀を過ぎた。この 50 年間、基礎的立場からまた実用的面から多くの研究報告が提出され、種々の膜改良・開発がなされてきた^{3,4)}。さらに新たにフッ素系イオン交換膜なども開発され、膜利用の適用範囲が一段と拡大してきた⁵⁾。その用途については今日の環境破壊の危惧や環境汚染に対する厳しい規制に伴って、近年益々その利用範囲が広がってきている。このイオン交換膜の特質一つはその選択性にあり、溶液中のイオン種を明確に識別し、定量的に分離することが可能な点である。この種の機能を有するものとしては、他にはイオン交換樹脂

しかない。さらに膜を用いた物質の分離過程に相変化のエネルギーを伴わないことも特徴として挙げられる。

わが国ではこのイオン交換膜の利用は盛んで且つわが国で生産される膜の性能は世界的にも評価されている。その利用は電気透析槽の分離膜として、海水濃縮による食塩採取が主であるが、世界的には飲料水の精製あるいはかん水の淡水化、また食用品製造過程に含まれる塩の脱塩時の膜利用が大部分を占める。一方イオン交換膜とイオン交換樹脂を組み合わせた超純水製造などにも Ganzi の報告^{6,7)}以来その膜利用が急速に広がっている。このように歴史的にも十分な時間を経たイオン交換膜は現時点でこれ以上の膜機能の向上は困難であるとも云われているが、生体膜の高機能性膜を目指す目標に掲げると、まだ研究の余地は十分

*本稿は平成 17 年度功績賞の研究の内容をまとめたものである。

Akira YAMAUCHI

筆者紹介

〔略 歴〕 1970 年 3 月 九州大学大学院理学研究科博士課程修了 理学博士
1970 年 4 月 九州大学理学部助手
1979 年 2 月 九州大学理学部化学科講師
1980 年 9 月—1982 年 8 月 米国ミネソタ大学客員教授
1983 年 8 月 九州大学理学部助教授
2006 年 3 月 退官

〔専 門〕 膜の物理化学

〔連絡先〕 〒813-0041 福岡市東区水谷 2-41-18

残されていると思われる。

一例として電気透析装置による海水濃縮の場合を挙げると、その操作過程において限界電流密度という電流の限界値が現れる。即ち海水を濃縮して塩を採取する場合、電流消費量に応じて効率的な塩の採取が可能となる訳ではない。印加する電流にはある限界値があり、それ以上の電流消費は効率が極端に低下することになる^{4,8,9)}。これは膜と接する電解質との界面が主な原因といわれ、これに関して数多くの研究報告があるが理論的にも実用的にもまだ完全に解決されたとは云えない。この他にイオン交換膜の性能向上の目標としては同種イオン間選択性の機能の付与なども難しい問題としてあるが、ここでは限界電流について検討する。

一般に考えられているこの限界電流値は電解質溶液と高いイオン選択性能を持つ膜 ($\bar{t}_+$ あるいは $\bar{t}_- \sim 1$) の接触界面での溶液中の各イオンの輸率 ($t_{\pm} \sim 0.5$) 間の格差が原因であるとされ、膜-液界面に接する溶液中に脱塩された層ができ、その結果濃度分極が現れることになる^{8,9)}。言い換えると、電流によって駆動されるイオンの速度が溶液中と膜中で極端に異なることに原因があると考えられている。この界面での急激な格差を緩和する方法として膜表面に2種類の荷電層、即ち陽、陰イオン交換基を合せ持つ薄膜、例えばモザイク荷電膜¹⁰⁾のようなものを塗布するとその複合型荷電膜の膜物性はどうか変化するか検討しようとしたのが本研究の出発点である。加えて界面近傍のイオンの挙動を知るのに従来とは異なる電気化学的手法を導入し¹¹⁻¹³⁾、より簡便に且つそのイオン挙動を正確な電流値として求め、基礎的な立場からの検討を行なうことにした。

2. 実験

2.1 試料

本実験で複合膜調製に使用した荷電モザイク膜は大日精化工業から提供された。その製法等の詳細は既に文献に報告されている¹⁴⁾。また比較のため用いた陰イオン交換膜は旭硝子㈱の Selemion AMV である。その他の試薬は Abioz 社㈱より購入し、そのまま実験に使用した。

2.2 複合膜の調製

Dimethylformaldehyde (DMF) を陽イオン性ポリマーゲル、Poly 4-vinylpyridine に加え調製した分散液を膜基盤となる Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (H-NBR) と混合した。その後、混合液は荷電モザイク膜表面に一定の厚みで塗布し、90℃で乾燥し溶媒を除去した。この膜の pyridine 部分に methyl iodide の蒸気を与え、膜の固定荷電基を陰イオン交換基とした。このようにして陰イオン交換膜の片面に荷電モザイク膜が接した複合型荷電膜を調製した¹⁵⁾。膜は測定に使用するまで 2 MNaCl 溶液中に保存した。調製した複合荷電膜は荷電モザイク膜の厚みが 50 μm 、陰イオン交換膜のそれが 30 mm からなる 50

Fig. 1 Schematic picture of composite charged mosaic membrane.

MM/20 AEM の膜と荷電モザイク膜の厚みが 30 μm である 30 MM/20 AEM の 2 種類である。電顕観測に基づいた予測をモデル図として **Fig. 1** に示した。その膜を構成している球状ゲル粒子の平均粒径は陽イオンおよび陰イオン性ゲルともに 200~300 nm である¹⁴⁾。ここで注目すべきことは膜は荷電した球状ゲルからなり、図中の空白部分は膜基盤である H-NBR で満たされている点である。陽イオン性荷電モザイク複合膜については methyl iodide による 4 級化の操作を除いて全く同じ操作で調製した。しかし本研究ではこの陽イオン性複合膜についての検討は省略した。

2.3 クロノポテンシオメトリー

クロノポテンシオメトリーは電極表面とそれに接する溶液との界面領域でやり取りする酸化・還元物質の電極反応を電気信号として取り出す電気化学手法の一つである。ここでは膜界面近傍のイオン透過過程やその濃度変化の検出にこの手法を適用することにした¹²⁻¹³⁾。一般に印加した電流に応答して電位が得られるが、ここでは電解質水溶液-膜界面および膜中のイオン輸送挙動を知るのにこの手法を利用しようと考えた。**Fig. 2** にその実験セルを示した。それは二つの各々約 25 ml の容積をもつガラスセルからなり、そのセル中にはそれぞれ銀・塩化銀電極(1), (4)が固定されており、これを作用電極および参照電極とする。2 つのセルの間に膜(5)を溶液漏れが無いようにしっかりと装填する。両側溶液中に銀・塩化銀電極(2), (3)を KCl 塩橋を通して挿入し、それぞれ作用電極および対極とする。これらの電極をポテンシオ・ガルバノスタット計(北斗電工, HA-151)、関数発生器(北斗電工, HB-111)および X-Y-t 記録計(理研電子, F35c)に接続し実験値を求めた^{12,13,15)}。操作は複合膜のモザイク荷電面が常に脱塩側になるよう注意して行なった。用いた膜面積は 3.14 cm^2 で電解質およびその濃度は 0.01 MKCl である。

2.4 改良された Sand の式

電極表面と溶液間の酸化還元反応を定量的に取扱う式としては Sand^{16,17)} の式が有名である。これは拡散に関する Fick の第二法則を適当な境界条件の下に Laplace 変換を

- (1) Working electrode 1, Ag/AgCl electrode
- (2) Working electrode 2, Ag/AgCl electrode
- (3) Counter electrode, Ag/AgCl electrode
- (4) Reference electrode, Ag/AgCl electrode
- (5) Sample membrane
- (6) P./G. stat (HOKUTO DENKO, HSV-100)
- (7) Two glass half cells

Effective membrane area is 3.14 cm^2 and the solution concentration was 0.01 M KCl in this study.

Fig. 2 Schematic model of chronopotentiometry measurement.

用いて解いた式である。これから溶液中の酸化還元物質の拡散係数やその他の諸物性に関する情報を求めることができる。H. Strathmann 等¹⁸⁻²¹⁾はこの Sand の式を膜-電解質溶液系への適用を視野に入れ、改良を試みた。膜表面と電解質溶液間に電極反応を想定し、以下に示すように膜中と溶液中のイオンの流束をそれぞれ泳動によるものと泳動および拡散によるものとする 2 式を導入した。

$$J_i^m = \bar{t}_i i / zF \quad (1)$$

$$J_i^s = it_i / zF + D(\partial C / \partial x)_{x=0} \quad (2)$$

ここで J_i^m と J_i^s はそれぞれ膜中と溶液中のイオン i の流束であり、 i は電流、 $\bar{t}_i$ および t_i はそれぞれ膜中および溶液中のイオン i の輸率である。この条件を加え、Sand 式の導出と同様な取扱いを行い次式を提出した。

$$\tau = \pi D / 4 (C_0 z F / (\bar{t}_i - t_i))^2 / i^2 \quad (3)$$

ここで τ はクロノポテンシオメトリーで得られる観測値で遷移時間と呼ばれる物理量であり、系に電流 i を通電した時から電流-電位のオームの法則が不成立になるまでの時

Fig. 3 Chronopotentiogram in 0.01 M KCl solution using commercial anion exchange membrane (AEM).

間を表す。ここで C_0 は膜表面から遠く離れた溶液中のイオン i の濃度である。この (3) 式は拡散係数 D と膜中および溶液中の輸率の関係を与える重要な関係式である^{13,15)}。

3. 結果と考察

Fig. 2 中に示された作用電極(1), (4)に一定電流を通電すると、その電流値に応答する電位が得られ、その時間変化からある電流値のところで突然に電位の上昇が観測される。この現象を一般にクロノポテンシオメトリーというが、その様子を市販の膜、Selemion AEM の場合について示したのが Fig. 3 である。Fig. 3 の縦軸は応答電位 (mV) で横軸を時間 (s) にとりプロットしたものである。そこに現れた各曲線は与えた電流値における時の結果である。電流値が低いときは電流値と得られる電位はオーミックな関係で時間に対して一定であるが、電流がある限界値以上になるとそこには最早オーミックな関係は成り立たず電位が上昇し、この系が何らかの高抵抗な状態になっていることが予測される。ここでは一定電流を与えたときから応答電位が突然上昇するまでの時間を遷移時間、 τ として観測した。この得られた遷移時間、 τ を与えた電流値についてみると、ある電流値とオーミックな関係から外れてくる時間とが観測される。その後、電流値の増加と τ 値の関係をみると、与えた電流値の増加に伴って τ 値は減少していることが分かる。この様子を同様に本研究で調製した複合荷電膜、30 MM/20 AEM および 50 MM/20 AEM についてみたのが Figs. 4 と 5 であるが、両複合膜とも同様な現象が観測された。この結果から電流値と遷移時間との関

Fig. 4 Chronopotentiogram in 0.01 M KCl solution using 30 MM/20 AEM.

Fig. 5 Chronopotentiogram in 0.01 M KCl solution using 50 MM/20 AEM.

係を求め、まとめて **Table 1** に示した。これによると遷移時間が観測され始める電流値は市販膜と複合膜とで明らかに違いがあることがわかる。また 2 種類の複合荷電膜のモザイク荷電膜層の厚みの違いについてみると、**Fig. 6** に示したように遷移時間はモザイク層の厚みに殆ど無関係

Table 1 Relation between transition time and current regarding three kinds of membranes

mA	Transition time/s		
	Composite AEM (30 MM/20 AEM)	Composite AEM (50 MM/20 AEM)	Commercial AEM
3.0			
3.2			98.0
3.4			84.0
3.5	56.0	58.7	69.0
3.8	51.0	54.8	62.0
4.0	46.1	50.2	55.7
4.2	44.0	44.0	49.0
4.5	34.5	37.8	45.0
5.0	28.0	30.0	—

Fig. 6 Transition time vs. i^{-2} in KCl solution for composite charged mosaic membrane (50 MM/20 AEM and 30 MM/20 AEM).

であることがわかる。それ故、以後は 50 MM/20 AEM の複合型荷電膜についてのみ検討することにした。

つぎにこのクロノポテンシオメトリーでの遷移時間が従来の電気透析系の電流—電位観測とどのような対応関係であるかを調べ、その結果を **Fig. 7** に示した。これはクロノポテンシオメトリーを観測した系と全く同じ膜系、即ち市販膜とここで調製した複合型陰イオン交換膜で行った系での実験結果である。この二つの曲線は市販膜と複合荷電膜についてであるが、その変曲点での電流値の値、即ち、限界電流値が明らかに市販膜の方が低くなっており、実用的な利用面からすると限界値が高い複合型荷電膜の方が有利であることがわかる。

Fig. 7 Current density vs potential in KCl solution for (a) composite membrane, 50 MM/20 AEM and (b) commercial anionic exchange membrane, AEM.

Fig. 8 Transition time vs. i^{-2} in KCl solution for composite charged membrane (50 MM/20 AEM) and commercial anionic exchange membrane (AEM).

この Table 1 でさらに重要な結果は電気透析実験で現れる限界電流密度の値がそこで最初に遷移時間が観測される電流値に対応していることである。この値を定量的に検討するため、実験のセクションで導入した(3)式で解析を試みた。ここで水溶液中の Cl イオンの拡散係数を一定と考え、遷移時間、 τ と印加した電流密度の二乗の逆数の関係を Fig. 8 にプロットすると、その間にほぼ直線関係が得られる。つまりその勾配の値から膜内のイオン輸率はほぼ理想的とし1と仮定すると溶液中あるいは膜表面近傍の溶液中のイオンの輸率を得ることができる。輸率を市販膜および複合型荷電膜について電流密度の逆数に対して示したのが Fig. 9 である。Fig. 9 によると、得られた輸率は与えた電流密度にはほぼ無関係な一定値を示した。そして膜近

Fig. 9 Anionic transport number in diffusion layer vs i^{-1} for composite charged mosaic membrane (50 MM/20 AEM) and commercial anionic exchange membrane (AEM).

傍の溶液中の輸率を市販膜と複合型荷電膜と比べてみると、明らかに溶液中の塩化物イオンの輸率が複合型荷電膜の場合に小さくなっているのがわかる。一般に限界電流の原因の一つとして膜表面とそれに接する溶液中の透過イオンの輸率の違いが大きく影響すると考えられる。即ち、 $(\bar{t}_i - t_i)$ の値が大きいほうが限界電流に至る過程は印加電流が大きくても起こりにくくなる。Fig. 9 の結果は複合型荷電膜のモザイク荷電構造がその違いを緩和する傾向にあることを示している。即ち、このモザイク荷電層が積極的に陽イオンおよび陰イオンの両イオンを透過させることがその理由であろうと考えられる。

一方、現在の系を膜およびその表面近傍溶液、即ち拡散層を含めた系全体の抵抗という立場からこの市販膜と複合荷電膜を眺めると、その拡散層の厚みが系の性格に重要な寄与していると考えられる。それを知ることは興味があり、以前から知られている限界電流を定義する次式^{4,8,9},

$$\delta = FC_0 D / i (\bar{t}_i - t_i) \quad (4)$$

から膜近傍の厚み、つまり拡散層の厚み、 δ を求めてみた。その際、(4)式中の膜中と溶液近傍の輸率の差に関しては Fig. 9 で得られた値 $(\bar{t}_i - t_i)$ を用いた。その結果を印加電流密度の関数として Fig. 10 に示した。この実験は系を攪拌しない場合であり、その厚みはかなり大きくなったが⁴、ほぼ文献値と同程度の値であった¹⁹。そしてこの

- Commercial AEM
- Composite MM/ AEM

Fig. 10 Thickness of diffusion layer, δ vs applied current, i for composite charged mosaic membrane (50 MM/20 AEM) and commercial anionic exchange membrane (AEM).

値は与えた電流密度とともに小さくなった。これは拡散層の厚みは電流密度とともに小さくなり、従って膜近傍の溶液抵抗はその厚みの減少に伴って低下し（オームの法則）、限界電流値が上昇することになる。これは上述の拡散層の輪率の変化とも矛盾しない結果である。また市販膜と複合荷電膜を比べると、明らかに後者の方がその拡散層は薄いことがわかった。

以上の結果から単一型イオン交換膜の表面に陽イオンおよび陰イオンの両方を透過可能なモザイク荷電層を接合すると、電気透析などの操作において電流的効率が向上する可能性が期待されることがわかった。

4. おわりに

本研究では球状 polymer ゲルからなる新規イオン交換膜と2種の球状 polymer ゲルからなり、陽イオンおよび陰イオンを同時に透過するモザイク荷電膜を接合した複合型荷電膜を新しく調製した。その膜を介したイオンの透過挙動を調べた。その膜物性を知るための手段として電気化

学的手法の一つであるクロノポテンシャルメトリーを導入した。その結果、膜近傍のイオン挙動が明らかとなり、またその膜近傍、即ち、拡散層の厚みを評価することが可能となった。これらの結果より、ここで調製された複合型荷電膜は電気透析などにおいて利用の可能性が示された。

本研究を行うにあたり、大日精化工業の杉戸善文博士よりのモザイク荷電膜および膜分散液試料の提供に感謝致します。また共同研究者の Dr. A. Mounir EL Sayed (JSPS L-05550, Egypt) および九州大学理学研究院化学部門の院生諸君の協力に対して感謝致します。

引用文献

- 1) M. R. J. Wyllie and H. W. Patnode, *J. Phys. Chem.*, **54**, 204 (1950).
- 2) M. Juda and W. A. McRae, *L. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950).
- 3) T. Sata, T. Sata and W. K. Yang, *J. Membr. Sci.*, **206**, 31-60 (2002).
- 4) T. Sata, Ion Exchange Membrane, Printed by Athenaeum Press Ltd, The Royal Society of Chemistry 2004.
- 5) T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687 (1981).
- 6) G. C. Ganzi, AIChE J. Symp. Ser. No. 261, **84**, 73 (1988).
- 7) S. Yoshida, N. Kanazawa, L. Qiu, M. Umeda, H. Uchino, J. Fukuda, M. Aoyagi and T. Watanabe, *Electrochemistry*, **70**, 784 (2002).
- 8) T. Yawataya, Ion Exchange Membrane for Engineer, 1982, Kyouritsu Press.
- 9) N. W. Rosenberg and C. E. Tirrell, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 780 (1957).
- 10) A. Yamauchi, J. Tateyama and B. Etoh, *J. Membr. Sci.*, **173**, 275 (2000).
- 11) P. Sistat and G. Pourcelly, *J. Membr. Sci.*, **123**, 121 (1997).
- 12) A. Yamauchi, K. Togami, A. Ashraf Chaudry and A. Mounir EL Sayed, *J. Membr. Sci.*, **249**, 119 (2005).
- 13) A. Yamauchi, Y. Mishima, A. Mounir EL Sayed and Y. Sugito, *J. Membr. Sci.*, in press.
- 14) M. Takizawa, Y. Sugito, N. Ogumi, M. Nakamura, S. Horiguchi and T. Fukutomi, *J. Polym. Sci., Part A Polymer Chemistry*, **41**, 1251-1261 (2003).
- 15) A. Yamauchi, A. Mounir EL Sayed, K. Mizuguchi, M. Kodama and Y. Sugito, *J. Membr. Sci.*, in press.
- 16) C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry*, Oxford University Press, 1993.
- 17) H. J. S. Sand, *Phil. Mag.*, **1**, 45-79 (1901).
- 18) J. J. Krol, M. Wessling and H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **162**, 155 (1999).
- 19) J. H. Choi, J. S. Park and S. H. Moon, *J. Colloid and Interface Sci.*, **251**, 311 (2002).
- 20) H. Strathmann, AIChE J., **47**, 1077 (2001).
- 21) H. Strathmann, Ion Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- 22) K. S. Spiegler, *Desalination*, **9**, 367 (1971).

Award Paper

A Study on Properties of Ion Exchange Membrane —Ion Transport Behavior Near Interface of Composite Membrane—

Akira YAMAUCHI

Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, 6-10-1
Hakozaki, Higashiku, Fukuoka 812-8581, Japan

(Received July 24, 2006)

Abstract

New designed ion exchange-mosaic composite membrane (MM/AEM) was proposed in this study. The membrane was made from anionic exchange polymer gel (AEM) that coated onto mosaic polymer membrane to form AEM/MM polymer composite membrane system. Also, commercial ion exchange membrane was used as reference. The electrochemical properties of the composite membrane system (MM/AEM) and non-composite one (AEM) were investigated by chronopotentiometry measurements (CP) and current-voltage curves (I-V). In the presence of KCl solution, the limiting current density of new designed composite MM/AEM was higher than that of commercial AEM. In other words, at the same current density, the transition time of composite AEM was shorter than that of commercial AEM, and also diffusion layer thickness, δ , of composite MM/AEM was smaller than that of commercial AEM. It can be concluded that the new designed composite anionic exchange membrane provides relatively good ion transport and other good membrane properties. In addition, the production of this composite membrane can be used in electrodialysis, as an alternative membrane.