一般論文

パーフルオロデカン酸をイオン交換基とした
コロジオン膜の電気化学特性山内 昭^{*1}, 永留 重実^{*2}, 杉原 剛介^{*2}

*1 九州大学理学部化学科

〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

*2 福岡大学理学部化学科

〒814-80 福岡市城南区七隈8-19-1

(1994年9月23日受理)

要 旨

コロジオン膜に炭化フッ素化合物であるパーフルオロデカン酸 (PFDA) を含浸させた膜がキャスト法により作られた。この膜-電解質溶液系において膜電位、流動電位、膜伝導度を実験的に求め、その結果に基づきこの膜のイオン交換特性を議論した。即ち、膜電位から得られる陽イオン輸率が0.95前後であることから膜内でPFDAが十分に解離し、膜が陽イオン交換膜として機能することが支持された。また膜伝導度についてドナン膜平衡の取り扱いを適用し膜内の有効イオン交換基濃度を求めた。その結果、膜伝導度が膜と平衡にある電解質濃度のみならず膜内有効イオン基濃度にも強く依存することを示した。流動電位から得られる電気浸透係数と有効イオン交換基濃度との関係を調べたところ、ある含浸物濃度で電気浸透係数の急激な増加を示し、その濃度以上での膜透過物性の変化が示唆された。

1 はじめに

イオン交換膜は通常強酸・強塩基型のスルホン酸基や第4級アミノ基をイオン交換基としてもつ高分子の三次元網目構造からなる、いわゆる高分子荷電膜である。この種の荷電膜の最大の特徴は溶液中の正・負イオンを電気的に分離することができることである。1950年にその合成が発表されて以来¹⁾、多くの研究者の注目を集め、その後、研究開発・改良が精力的に進められ、現在では我々の日常生活や化学工業界での様々な分野においてこのイオン交換膜は重要な存在として位置付けされている。例えば、我が国の食卓塩は従来の塩田法による製造が全面的に廃止され、電気透析法に

よる海水濃縮から食塩を得ているが、その際の隔膜として陽・陰イオン交換膜は中心的な役割を担っている。また水銀法に替わる新しい苛性ソーダ製造の際の電解隔膜として、このイオン交換膜は不可欠なものとなっている。その他、燃料電池における固体高分子電解質としてこの種の荷電膜の利用やパルプ製造行程における廃水処理、アミノ酸の分離・精製などその応用範囲はますます広がっている^{2, 3)}。

一方、1970年代に入り、Nafion膜を中心とする炭化フッ素系陽イオン交換膜の合成とその物性に関する興味深い性質が報告されて以来、その基礎的及び実用的な立場からの研究が盛んに行われて

きた⁴⁻¹²⁾。一般にフッ素系イオン交換膜はテトラフルオロエチレンを主鎖骨格とし、パーフルオロエーテルの側鎖の末端にイオン基をもつ高分子荷電膜である。この膜の特徴は従来の炭化水素系高分子膜に比べて熱的及び化学的安定性に非常に優れていることである。更に興味あることは膜内に固定されたイオン交換基とその近傍の対イオンが集まりクラスター構造を形成し、このクラスターが炭化フッ素マトリックス内に不均一に分散していることが報告されている^{11, 13)}。これらの各クラスターは細いチャンネルによってつながっており、このような膜内の不均一構造がこの炭化フッ素系荷電膜の特異的膜現象を惹起するものと考えられている¹³⁾。

以上の荷電膜に関する知識を背景にして我々は新たな機能性をもつ荷電膜の研究・開発のため、モデル膜としてコロジオン膜に炭化フッ素系化合物を含浸させた荷電膜のイオン交換性や電気化学的特性を検討することにした。具体的には膜電位や膜伝導度等の実験を通してこのイオン交換性を物理化学的に吟味して行くことを本研究の目的とする。この膜を用いた実験系の利点としては含浸物質の濃度を適当に変えることにより膜物性を調節することができ、またコロジオンの強い疎水性のため膜抵抗が通常の荷電膜に比べ大きく実験的な立場からその測定が容易なことが挙げられる。炭化フッ素系化合物としてイオン性界面活性剤であるパーフルオロデカン酸 (PFDA) を選んだ。この化合物が同じ炭素数をもつ炭化水素系に比べフッ素の強い電気陰性によるカルボン酸の解離性に優れ、膜内固定イオン交換基としての働きが充分期待される^{14, 15)}。

2 実験

2.1 膜の調製及び測定セル

コロジオン膜は分子量測定、透析用、写真感光膜などに用いられる窒素含有量 10.5-12.5% ニトロセルロースからなる半透膜である。陽イオン交

換型コロジオン膜は 5% コロジオン・エーテル/エタノール溶液に次に示したパーフルオロデカン酸 (PFDA) を加え、約 1 時間超音波下での攪拌により完全に溶解した後、その溶液 2ml を直径 5cm のガラスシャーレにキャストし、調製した。

得られた膜は実験に使用する前少なくとも 24 時間以上 0.1M KCl 溶液に浸し、膜を十分に溶液となじませ、対イオンを K イオン型とした¹⁶⁻¹⁸⁾。このとき膜から若干の PFDA の漏出が考えられる。しかし現時点ではその定量は行っておらず、従って以下に用いる PFDA の含浸濃度はあくまでみかけの濃度である。

この膜の断面を白金パラジウム蒸着させて電子顕微鏡写真による観測を行った。それによると膜厚が約 20 μm で、均一な層状構造をもつ膜であることを示した。

測定セルには各々 20 cm^3 の容積をもつガラスセルを用い、膜はその 2 つのセルの間に挟み、膜の有効面積は πcm^2 とした。本実験では電解質水溶液は全て KCl 水溶液を用いた。

2.2 膜電位及び膜伝導度測定

膜電位測定は膜の両側のガラスセル中に適当な濃度の電解質水溶液 (KCl) を置き、その膜-電解質水溶液系に発生する濃淡電位をセルに固定した一対の銀・塩化銀電極をデジタルポテンシオメーターに接続して計測した。膜伝導度測定には膜電位のときと同じようなガラスセルに白金黒電極を固定し、両水溶液相の電解質濃度を常に等しくした系で、膜が有るときと無いときの系の伝導度を測定し、その差の逆数を膜面積で除した値を膜伝導度とした^{19, 21)}。

2.3 輸率

一般に荷電膜-電解質水溶液系での膜内のイオンの輸率は Nernst の膜電位式により求めることができる。その膜電位式は外部電解質の活量の関数と

して次のように与えられる。

$$E_m = (2t_+ - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{\text{II}}}{a^{\text{I}}} \quad (1)$$

ここで E_m は現在の系で得られる膜電位, t_+ は膜内陽イオンの輸率, z はイオン価数, F はファラデー定数, a^{I} , a^{II} はそれぞれ外部水溶液相 (I), (II) の電解質の活量である。この活量に文献値を代入し実験的に得られた膜電位の値から陽イオン輸率, t_+ を求めた²²⁾。

2.4 流動電位

膜を介してその両側に等濃度の電解質水溶液を置いたとき発生する膜電位は零であるが, その一方にサッカロースを添加すると浸透圧が生じ, その圧力差に駆動されて膜電位が発生する^{23, 24)}。本実験でのサッカロース濃度, 0.25M, 0.50M, 0.75M のときの Van't Hoff の式より求めた浸透圧差はそれぞれ 6, 12, 18 気圧であった。ここではサッカロースを入れたとき (E_{SA}) と入れないとき ($E_{SA=0}$) の差を次のように表し, 膜を介した等濃度電解質溶液系 ($\Delta C = 0$) における流動電位 $\Delta\phi$ はこの関係より求めた。

$$\Delta\phi = (E_{SA} - E_{SA=0})_{\Delta C=0} \quad (2)$$

Fig.1 Relation between membrane potential, E_m and activity of KCl in phase (II), $\log a_{KCl}$. PFDA concentration in membrane was fixed at 3mM.

3 結果及び考察

3.1 膜電位

図1は膜電位測定結果の代表例である。荷電膜は3mMPFDAのコロジオン溶液をキャストして作ったもので, その膜を介し一方の外部KCl水溶液相 (I) の濃度を 10^{-2} M に固定し他方の相 (II) のKCl濃度を 10^{-3} M から 10^{-1} M まで変化させたときの膜電位をそこに示した。図からわかるように相 (II) の活量に対する膜電位は直線関係を与え, その勾配から調べられた濃度範囲における平均の陽イオンの輸率, t_+ を (1) 式を用いて見積もることができる。図2に異なる濃度のPFDAを含浸した, すなわちカチオン交換基の濃度が異なる荷電膜について求めた輸率, t_+ を示した。結果は t_+ の値が0.95前後となっており, PFDAのカルボキシル基が十分に解離しイオン交換基としての機能をもつことを示した。市販の陽イオン交換膜と比べるとその陽イオン選択性は若干劣るが陽イオン交換膜としての機能をほぼ満足していると考えられる²⁾。一般に炭化水素系のカルボキシル基は中性pH領域では弱酸性型解離を示すが, 炭化フッ素系のカルボキシル基はフッ素原子の強い電気陰性度により水溶液中で強酸解離型となることが知られている^{14, 15)}。図2の結果から, 本研究のコロジオン膜環境中においてもこのカルボキシル基は強酸性

Fig.2 Cation transport numbers evaluated from Eq. (1) against collodion membranes containing different C_{PFDA} .

解離を示し、通常の強酸型陽イオン交換膜とほぼ同等な挙動をすると考えられ、大変興味深い。ここで1, 3, 5mM PFDA を含浸した膜より8, 10mM PFDA を含浸した膜の輸率, t_+ が小さい値となっているのは後者の膜の選択性が劣ることを意味している。これはPFDA 濃度増加によりカルボキシル基間に反発が生じ、その膜内イオン交換基間の間隔が多少広がりその結果として膜孔径が増加し、そのためこの場合の副イオンである陰イオンの透過が起こり、若干選択性の低下に至ったものと思われる²⁵⁾。

3.2 浸透圧勾配下における膜電位

膜の片側にサッカロースを入れ浸透圧差を与えたときの膜電位と電解質の活量との関係を3mM PFDA膜の場合について図3に示した。なお図中には基準のためサッカロースを入れないときの膜電位の結果も示した。(2) 式に従って、KClの活量が 10^{-2} Mにおけるこの基準の膜電位との差を流動電位として求めた。

一般に圧力を駆動力として発生する流動電位 $\Delta\varphi$ は次式により電気浸透係数, β と関係づけられる^{23, 24)}。

Fig.3 Membrane potential, E_m under osmotic pressure difference. PFDA concentration in membrane was fixed at 3mM. Sucrose concentrations are inserted into figure.

$$\beta = (\Delta\varphi / \Delta\Pi)_{I=0} \tag{3}$$

ここで $\Delta\Pi$ は系にサッカロースを加えたとき生じる浸透圧差である。この(3)式を考慮すると、流動電位と浸透圧差の比が電気浸透係数, β となる。この β の物理的意味は次のSaxenの関数を考慮すると理解しやすい²³⁾。

$$\beta = (\Delta\varphi / \Delta\Pi)_{I=0} = -(J/I)_{\Delta\varphi=0} \tag{4}$$

ここで J , I はそれぞれ体積流と電流であるが、換言すると、浸透圧勾配により駆動されたイオン流束が系の電流, I となりそれに伴って移動する水の量が J となる。このことから β は膜を透過するイオンによって運ばれる水の量を反映していることになる^{26, 27)}。この β を異なるPFDA濃度の膜について示したのが図4である。この結果は(4)式を考慮すると、4-5mM PFDA濃度付近で何らかの急激な膜内荷電構造変化によりイオン流束が増加しそれに伴う水透過量の増加を示唆している。

3.3 膜伝導度

図5は実験のところで述べた方法により得られる膜伝導度をPFDAの含浸濃度の異なる膜について調べた結果である。膜抵抗を求めるにあたっ

Fig.4 Relation between electroosmotic coefficient, β and PFDA concentration in membrane.

Fig. 5 Relation between membrane conductance, Λ_m and PFDA concentration in membrane. KCl concentrations in phases (I) and (II) were fixed at 10^{-2} M.

て、膜は 10^{-2} MKCl 溶液と十分に平衡にさせた。図から明らかなように膜内 PFDA 濃度の増加とともに膜伝導度の増加が見られ、特に 5mM 付近から急激な膜伝導度の上昇を示した。更に 5mM PFDA 含浸膜について、膜と平衡にある外部 KCl 水溶液濃度を変化させた場合の結果を図 6 に示した。この外部 KCl 水溶液の濃度依存性についても、ある KCl 濃度から急激な膜伝導度の増加が観測された。

これら膜伝導度の膜内濃度及び外部水溶液濃度依存性に関して、この系は完全に平衡系と見做されドナン膜平衡による考察が可能であり、この考えに基づき膜内有効イオン交換基濃度についての検討を試みた²⁸⁾。

現在の系のような 1-1 価型電解質の場合、膜伝導度 Λ_m は比伝導度 κ と次のような関係にあり、膜内のイオン濃度 $\bar{C}_+$ 、 $\bar{C}_-$ とその移動度 $\bar{u}_+$ 、 $\bar{u}_-$ によって与えられる。

$$\Lambda_m l = \kappa = F(\bar{u}_+ \bar{C}_+ + \bar{u}_- \bar{C}_-) \quad (5)$$

ここで F と l はそれぞれファラデー定数と膜厚である。膜内イオン濃度はドナン膜平衡式より外部電解質濃度 C の関数として得られ、それを上式に代入すると KCl 溶液の場合、次式を得る。

Fig. 6 Dependence of membrane conductance, Λ_m on outer KCl concentrations. PFDA concentration in membrane was fixed at 5mM.

$$\Lambda_m = F/l(\bar{u}_K + \bar{u}_{Cl})(1 + \frac{X^2}{4C^2})^{1/2} C + F/2l(\bar{u}_K - \bar{u}_{Cl})X \quad (6)$$

ここで X は膜内有効イオン交換基濃度で C は外部水溶液中の KCl の濃度、添字 K, Cl はそれぞれ K イオン, Cl イオンを表す。この (6) 式によると膜伝導度は膜厚と外部電解質濃度及び膜内有効イオン交換基濃度によって決まることになる。

図 6 の実験結果をこの (6) 式で考えてみることにする。この系は一種類の膜、即ち膜内含浸物の濃度を固定した膜について外部溶液濃度を変えた場合の実験であるので (6) 式の右辺第 2 項は一定値と仮定することは妥当であろう。特に外部溶液が高濃度のときはいわゆるドナン塩効果により膜伝導度などの膜物性は内部イオン交換基濃度に比べ外部電解質濃度が断然支配的になることはよく知られている。即ち、(6) 式右辺第一項中の $X^2/4C^2$ は 1 に比べて無視できることになる。これらを考慮すると膜伝導度と外部電解質濃度との間には次のような簡単な比例関係が成立する。

$$\Lambda_m = \alpha C + \gamma \quad (7)$$

ここで α と γ は膜厚、移動度、膜内イオン交換基

Fig.7 Relation between membrane conductance, Λ_m and KCl concentration obtained according to Eq. (7).

Fig.8 Membrane conductance, Λ_m against effective concentration of ion exchange site, X .

濃度等を含む一定値である。

図6の結果を(7)式に従ってプロットすると図7に見られるように膜伝導度と外部KCl濃度との間に良好な直線関係が得られた。その勾配 α から陽イオンと陰イオンの移動度の和が得られ、これと膜電位から得られた図2の輸率とから各イオンの膜内での移動度を知ることができる。

膜内の移動度の値がわかると、(6)式に戻って、膜内イオン交換基濃度を变化させたときの膜伝導度の結果を示す図5からその有効イオン交換基濃度 X を求めることができる。図8に得られた有効イオン交換基濃度 X に対する膜伝導度の値を示したが、ここで注目すべき点はその関係が直線的に変化することである。即ち、この結果は膜伝導度が外部電解質濃度のみならず条件によっては膜内イオン交換基濃度にも強く支配されることを示している。ここで膜内有効イオン交換基濃度 X は膜内の含水量を基準としたモル濃度の単位となっており、実験的な膜内含浸物質の濃度変化とは直接関係がない。

以上のことから、外部電解質濃度及び膜内含浸物質濃度を变化させたときの膜伝導度は膜内ドナン塩濃度及び膜内有効イオン交換基濃度によって大きく左右されることがわかった。更にこのとき

Fig.9 Electroosmotic coefficient, β against effective concentration of ion exchange site, X .

膜内イオン移動度は予想したよりはるかに小さな値となり、溶液中のそれより100倍以上小さく²⁹⁾、膜伝導度はむしろこの系では膜内イオン濃度が支配的に影響しており、このことは(5)式によって支持される。

3.4 電気浸透係数, β の再評価

ここで得られた有効イオン交換基濃度によって図5の電気浸透係数を再評価してみることは意義あることと思われる。図9にその結果を示したがやはりイオン交換基濃度が極く低いところで急激な β の上昇が見られた。既に図4のところでも述べたように、コロジオン膜中に導入されたイオン

交換基がその疎水的環境中で、ある濃度以上集まるとイオン基間の反発が起こり、膜孔径が少し広がると考えられる²⁵⁾。そこで塩としての透過が増加し、若干の輸率の低下となる。その際、水の移動を伴いそれが電気浸透係数 β の急激な上昇となって現れたものと現在のところ考えている。しかしこの解釈はかなりの推量を含んでいるため、これらの点に関しては今後塩透過の測定など実験的検討が必要であると考えている。

謝辞

本研究の一部は“財団法人ソルト・サイエンス研究財団”の助成(No.9303)により行われた。著者等はその援助に対し深く感謝の意を表します。

文献

- 1) W. Juda and W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950).
- 2) 膜処理技術大系(上,下巻), 中垣正幸(監修), フジ・テクノシステム(1991).
- 3) イオン交換膜の工業的応用(第2集), 電気透析および膜分離技術研究会編, 日本海水学会(1993).
- 4) L. E. Chapman, *Proceedings of the 7th Intersociety Conversion Engineering Conference*, 466 (1972).
- 5) R. S. Yeo, J. McBreen, G. Kissel, F. Kulesa and S. Scrivasan, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 741 (1980).
- 6) H. Millsuer, *Chem. Ing. Technol.*, **52**, 53 (1980).
- 7) C. R. Martin and H. Freiser, *Analyt. Chem.*, **53**, 902 (1981).
- 8) D. Bergner, *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 631 (1982).
- 9) T. D. Gierke, G. E. Mum and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1987 (1980).
- 10) S. C. Yeo and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, (1977).
- 11) W. Y. Hsu and T. D. Gierke, *J. Memb. Sci.*, **13**, 307 (1983).
- 12) P. C. Rieke and N. E. Vanderborgh, *J. Memb. Sci.*, **32**, 313 (1987).
- 13) M. L. Yeager, B. O. Dell and Z. Twardowski, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 85 (1982).
- 14) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi and T. Ise, "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York (1963).
- 15) 石川延男, 表面, **17**, 693 (1979).
- 16) H. P. Gregor and K. Sollner, *J. Phys. Chem.*, **50**, 53 (1946).
- 17) K. Sollner and H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, **50**, 470 (1946).
- 18) M. H. Gottlieb, R. Neihof and K. Sollner, *J. Phys. Chem.*, **61**, 154 (1957).
- 19) A. Yamauchi, M. Date, Y. Yamamoto, Y. Hirata and H. Kimizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 793 (1988).
- 20) Y. Hirata and A. Yamauchi, *J. Memb. Sci.*, **48**, 25 (1990).
- 21) A. Yamauchi, Y. Hirata and M. Shinoda, *Desalination*, **80**, 61 (1991).
- 22) A. Yamauchi, Y. Okazaki, R. Kurosaki, Y. Hirata and H. Kimizuka, *J. Memb. Sci.*, **32**, 281 (1987).
- 23) A. Katchalsky and P. F. Curran, "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics" Harvard University Press (1965).
- 24) A. Yamauchi and Y. Tanaka, "Effective Membrane Processes" Ed. by R. Paterson, BHR Group Limited, p.179 (1993).
- 25) 田村諭, 山崎隆喜, 田坂雅保, 高分子論文集, **34**, 719 (1977).
- 26) 山内昭, 日本海水学会誌, **47**, 224 (1993).
- 27) 山内昭, 材料科学, **30**, 21 (1993).
- 28) S. G. Shultz, "Basic principles of membrane transport" Cambridge University Press (1980).
- 29) 化学便覧, 基礎編 II, 日本化学会編(1979).

Electrochemical Characteristic of Collodion Membrane Containing Perfluorodecanoic Acid as Ion Exchange Site

Akira YAMAUCHI^{*1}, Shigemi NAGADOME^{*2} and Gohsuke SUGIHARA^{*2}

* 1 Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

* 2 Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University

8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-80, Japan

(Accepted September 23, 1994)

Summary

Collodion based membranes containing perfluorodecanoic acid (PFDA) were made by cast method. In the membrane - aqueous electrolyte system, the membrane potential, streaming potential, and membrane conductance were measured and the ion exchange characteristic of the collodion membrane was examined. The cation transport numbers evaluated from the membrane potential indicated to be close to unity, and it suggested that the membranes behave as cation exchange membranes. The membrane conductances was analyzed by Donnan's membrane equilibrium and the effective concentration of ion exchange sites, X was estimated. As a result, the membrane conductance turned out to be strongly controlled by not only outer electrolyte concentration but also by the effective concentration of ion exchange site. The electroosmotic coefficient obtained from the streaming potential indicated the characteristic dependence on the effective concentration of ion exchange site, X and the correlation with water transport was discussed.