●特集 電荷を有した膜中におけるイオンの輸送

熱とイオンのカップリング—熱膜電位

田坂 雅保・清野 竜太郎

信州大学工学部物質工学科 ☎ 380-8553 長野市若里 500

Coupling between Heat Flux and Ion Fluxes—Thermal Membrane Potential

Masayasu Tasaka and Ryotaro Kiyono

Department of Chemistry and Material Engineering,
Faculty of Engineering, Shinshu University,
500 Wakasato, Nagano-shi, 380-8553, Japan

A large amount of work of membrane phenomena has been published in the past. However, the most of them were due to a concentration gradient, a pressure gradient and an electric potential gradient, and membrane phenomena due to a temperature gradient were a little compared with the others. This is because heat flux is considerably high compared with mass fluxes and reliable measurements of the nonisothermal membrane phenomena were very difficult. In this review experimental method and typical data of thermal membrane potential are presented, and the analysis of them based on nonequilibrium thermodynamics is included.

Key words : charged membrane/ion-exchange membrane/membrane potential/nonequilibrium thermodynamics/transported entropy

1. はじめに

荷電膜を通しての非等温系の膜現象は、熱の輸送は物質の輸送よりも非常に速いため、膜の両側のバルクな溶液間の温度差に比べて、膜の両側の温度差が小さくなるために、再現性のある測定を行うのが困難である。また、イオン選択透過性の高い膜では、イオンの輸送となると、電気が流れない場合は対イオンと副イオンが独立に輸送でき

ないために、イオン移動度の差異に基づく電位差は発生するがイオン透過は起こりにくい。したがって、ここでは温度差に基づく荷電膜を通しての膜電位である熱膜電位について述べることにする。

2. 熱膜電位の測定

膜の両側の有効温度差と熱膜電位の関係を正確

Fig. 1 Schematic diagram of thermal membrane potential cell having solution inlet nozzles to flush the solutions on the membrane surfaces¹⁾.

Fig. 3 The thermal membrane potential $\Delta\psi$ across Nafion 427 against temperature difference of bulk solutions ΔT in KCl solutions⁴⁾.
Molalities (mol kg^{-1}): ○, 0.001; △, 0.003; □, 0.01; ◇, 0.03; ⊙, 0.1.

に求めるために、熱拡散層の影響を小さくすることが必要である。そのために、(1)厚さが0.3 mm位以上の厚い膜を用いて溶液を膜に垂直に吹き付ける方法¹⁾ (Fig. 1) と、(2)膜を測定セルに取り付ける際に、セルを工夫して見かけの厚さが大きくなるようにして測定する方法^{2, 3)} (Fig. 2) が

Fig. 2 Schematic diagram of membrane thickness and apparent membrane thickness
(a) projection from the top, (b) from the side: δ is the membrane thickness and δ' is the apparent membrane thickness ($\delta' > \delta$)^{2, 3)}.

よく用いられる。(2)の方法を用いた場合には、膜の厚さに関係なく測定が可能であるが、含水量の高い膜などでは膜をセルに挟んだときに物理的に変形し含水量が変化すると、測定される熱膜電位も変化するので注意が必要である。さらに、(2)の方法を用いる場合、あまり見かけの膜厚を大きくすると、外部溶液濃度の低いときは、測定するセル全体の電気抵抗が高くなり測定が困難になるので、注意を要する。

実際に測定するときのセルの構成を次式で示す。

ここで、MX は電解質を示す。

このようにして測定した結果を、対イオンに対する輸率が理想的に1である膜について、パーフルオロスルホン酸型カチオン交換膜 Nafion-427 KCl 系⁴⁾、炭化水素型アニオン交換膜 STA-3 KF 系²⁾ とカチオン交換膜 Nafion-427 HCl 系⁴⁾ について濃度変化とともに温度差と電位差の関係を Fig. 3, Fig. 4 と Fig. 5 に示す。一般的に、KCl 溶液系では、カチオン交換膜では高温側が (+) になるように、アニオン交換膜では高温側が

Fig. 4 The thermal membrane potential $\Delta\psi$ across membrane STA-3 against temperature difference of bulk solutions ΔT in KF solutions²⁾. Symbols are the same as those in Fig. 3.

Fig. 5 The thermal membrane potential $\Delta\psi$ across Nafion 427 against temperature difference of bulk solutions ΔT in HCl solutions⁴⁾. Symbols are the same as those in Fig. 3.

(-) になるように電位差が発生する。これらの現象は、対イオンが低温側から高温側へと引っ張られるように力を受けていることを示している。ところが、Fig. 5 に示されているように、カチオン交換膜—HCl 系では、濃度変化とともに発生する電位の符号が逆転することが認められている。したがって、ある濃度までは高温側へと力を受け、その後は逆に低温側へと力を受けていることを示している。これらの現象がなぜ起こるのかを解析するために、非平衡に基づいた解析を紹介する。

3. 非平衡熱力学による非等温系膜現象の取り扱い

膜の両側で温度差と化学ポテンシャル差が存在するとき、散逸関数 Φ は(2)式のように示される^{5~8)}。

$$\Phi = -J_q \cdot \text{grad}(\ln T) - \sum_i J_i \cdot (\text{grad} \tilde{\mu}_i)_T \quad (2a)$$

$$= -J_e \cdot \text{grad}(\ln T) - \sum_i J_i \cdot \text{grad} \tilde{\mu}_i \quad (2b)$$

$$= -J_s \cdot \text{grad} T - \sum_i J_i \cdot \text{grad} \tilde{\mu}_i, \quad (2c)$$

ここで J_q , J_e , J_s と J_i は熱流束, エネルギー流束, エントロピー流束と i 成分の質量流束を示す。さらに, T は絶対温度を, $\tilde{\mu}_i$ は i 成分の全化学ポテンシャルを示す。これらの流束の間には次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} J_e &= J_q + \sum_i s_i T J_i \\ &= T J_s \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, s_i は i 成分の部分モルエントロピーである。エネルギー流束 (J_e) と質量流束 (J_i) について現象論的方程式を書くとき次式が得られる⁸⁾。

$$-J_e = \bar{L}_{q,q} \text{grad}(\ln \bar{T}) + \sum_i \bar{L}_{q,i} \text{grad} \tilde{\mu}_i, \quad (4a)$$

$$-J_i = \bar{L}_{i,q} \text{grad}(\ln \bar{T}) + \sum_j \bar{L}_{i,j} \text{grad} \tilde{\mu}_j, \quad (4b)$$

ここで、 L_{ij} は現象論的係数であり、そして上付きの横棒は膜相を示す。エネルギー流束と質量流束は、定常状態では一定として取り扱うことができる。そして、温度 (T) と全化学ポテンシャル ($\tilde{\mu}_i$) については、膜に接している溶液と膜面とにおいて等しいと取り扱える。そこで、(4)式を力について書きなおし、膜の一端から他端まで積分すると、次式が得られる^{1, 8, 9)}。

$$-\Delta \ln \bar{T} = -\Delta \ln T = r_{qq} J_e + \sum_i r_{qi} J_i, \quad (5a)$$

$$-\Delta \tilde{\mu}_i = -\Delta \mu_i = r_{iq} J_e + \sum_j r_{ij} J_j. \quad (5b)$$

Δ は膜の両側の差を示す。(5)式をもう一度流束について書き直すと、次式が得られる⁸⁾

$$-J_e = L_{qq} \Delta \ln T + \sum_i L_{qi} \Delta \tilde{\mu}_i, \quad (6a)$$

$$-J_i = L_{iq} \Delta \ln T + \sum_j L_{ij} \Delta \tilde{\mu}_j. \quad (6b)$$

(6)式のエネルギー流束を別の表現を用いると(7)式のようにも書ける。

$$-J_e = (1/r_{qq}) \Delta \ln T + \sum_i (r_{qi}/r_{qq}) J_i \quad (7a)$$

$$= (l/r_{qq}) \Delta \ln T + \sum_i \bar{e}_i J_i, \quad (7b)$$

ここで、 $\bar{e}_i$ は i 成分 1 mol の移動に伴って輸送されたエネルギー (輸送エネルギー) を示す。同様に、エントロピー流束 (J_s) と質量流束 (J_i) について現象論的方程式を書くと、次式のような¹⁰⁾。:

$$-J_s = \bar{L}_{ss} \text{grad} \bar{T} + \sum_i \bar{L}_{si} \text{grad} \tilde{\mu}_i, \quad (8a)$$

$$-J_i = \bar{L}_{is} \text{grad} \bar{T} + \sum_j \bar{L}_{ij} \text{grad} \tilde{\mu}_j. \quad (8b)$$

もし温度差が小さくて、定常状態ではエントロピー流束を近似的に一定とおけるならば、エネルギー流束についての取り扱いのときと同様にして近似式を得ることができる¹⁰⁾。

$$-J_s = L_{ss} \Delta T + \sum_i L_{si} \Delta \tilde{\mu}_i, \quad (9a)$$

$$-J_i = L_{is} \Delta T + \sum_j L_{ij} \Delta \tilde{\mu}_j, \quad (9b)$$

$$-J_s = (1/r_{ss}) \Delta T + \sum_i \bar{s}_i J_i, \quad (9c)$$

ここで、 $\bar{s}_i$ は i 成分 1 mol が移動したときに輸送されるエントロピーの平均値 (平均輸送エントロピー) である。(3)式を(7)式に代入すると(10)式を得る。

$$-J_s = \left(\frac{1}{r_{qq} T_m^2} \right) \Delta T + \sum_i \left(\frac{\bar{e}_i}{T_m} \right) J_i, \quad (10)$$

ここで、 T_m は膜の両側の対数平均温度: $T_m = \Delta T / (\Delta \ln T)$ である。(9c)式と(10)式を比較すると次式の関係を得る。

$$r_{ss} = r_{qq} T_m^2, \quad (11a)$$

$$\bar{s}_i = \bar{e}_i / T_m. \quad (11b)$$

4. 熱膜電位の解析

電気的中性条件を適用すると、 $I = \sum_i z_i F J_i = 0$,

(6)式から電位差 ($\Delta \Psi$) について次式を得る⁸⁾。

$$-\Delta \Psi = \eta^* \Delta \ln T + \sum_i \tau_i \Delta \mu_i \quad (12a)$$

$$= \eta \Delta T + \sum_i \tau_i \Delta \mu_i, \quad (12b)$$

ここで、 τ_i は i 成分の還元輸率であり、 η^* と η は熱電係数である。

$$\tau_i = \sum_j z_j L_{ji} / \left(\sum_i \sum_j z_i z_j F L_{ij} \right), \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} \eta^* &= \sum_i z_i L_{iq} / \left(\sum_i \sum_j z_i z_j F L_{ij} \right) \\ &= \sum_i \tau_i \bar{e}_i = \sum_i \tau_i \bar{s}_i T_m, \end{aligned} \quad (13b)$$

$$\begin{aligned} \eta &= \sum_i z_i L_{is} / \left(\sum_i \sum_j z_i z_j F L_{ij} \right) \\ &= \sum_i \tau_i \bar{s}_i = \eta^* / T_m. \end{aligned} \quad (13c)$$

F はファラデー定数であり、 z_i は i 成分の電荷数である。もし、 z_i が 0 でないならば、還元輸率 τ_i は輸率 t_i と(14)式の関係にある。

$$\tau_i = \frac{t_i}{z_i F}, \quad (14)$$

もし、膜の両側の電解質溶液に濃度差がなければ、(15)式の関係が得られる。

$$-\Delta\Psi/\Delta\ln T = \sum_i \tau_i (\bar{e}_i - s_i T_m), \quad (15a)$$

$$\begin{aligned} -\Delta\Psi/\Delta T &= \sum_i \tau_i (\bar{s}_i - s_i) \\ &= -(\Delta\Psi/\Delta T)_o - (\Delta\Psi/\Delta T)_{ion}, \end{aligned} \quad (15b)$$

$$-(\Delta\Psi/\Delta T)_o = \tau_o (\bar{s}_o - s_o), \quad (15c)$$

$$-(\Delta\Psi/\Delta T)_{ion} = \sum_i \tau_i (\bar{s}_i - s_i), \quad (15d)$$

ここで、 s_i は成分の部分モルエントロピーである。(15c)式は熱膜電位の水の項を示し(15d)式は熱膜電位のイオンの項を示す。一般的に、熱膜電位の濃度依存性は、次式のように示される。

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta\Psi}{\Delta\ln T} &= \left(\frac{t_+ RT_m}{z_+ F}\right) \ln \alpha_+ + \left(\frac{t_- RT_m}{z_- F}\right) \ln \alpha_- \\ &\quad + (t_+ \alpha_+ + t_- \alpha_-^*), \end{aligned} \quad (16a)$$

$$\alpha_+^* = \left(\frac{1}{z_+ F}\right) (\bar{e}_+ - s_+^0 T_m) + \tau_o (\bar{e}_o - s_o T_m), \quad (16b)$$

$$\alpha_-^* = \left(\frac{1}{z_- F}\right) (\bar{e}_- - s_-^0 T_m) + \tau_o (\bar{e}_o - s_o T_m). \quad (16c)$$

もし、膜がカチオンに対して理想的選択透過性を示すならば、(16)式から(17)式の関係を得ることができる。

$$-\frac{\Delta\Psi}{\Delta\ln T} = \left(\frac{RT_m}{z_+ F}\right) \ln \alpha_+ + \alpha_+^*, \quad (17)$$

又は

$$-\frac{\Delta\Psi}{\Delta T} = \left(\frac{R}{z_+ F}\right) \ln \alpha_+ + \alpha_+, \quad (18a)$$

$$\alpha_+ = \left(\frac{\bar{s}_+ - s_+^0}{z_+ F}\right) + \tau_o (\bar{s}_o - s_o), \quad (18b)$$

$$\alpha_+ = \alpha_+^*/T_m. \quad (18c)$$

厳密にいうならば、平均輸送エントロピー $\bar{s}_i$ と部分モルエントロピー s_i は温度に依存する。しかし、膜の両側の温度差が小さい場合には、 $\bar{s}_i$ と s_i は一定として取り扱えるであろう。そうすると、 α_+ も一定として取り扱える。電気浸透から τ_o を、温度差があるときの溶媒流束、すなわち、熱浸透測定から $(\bar{e}_o - s_o T_m)$ または $(\bar{s}_o - s_o)$ の値が得られれば、イオンに関するエントロピー差 $(\bar{s}_{ion} - s_{ion})$ を知ることができる。もし、膜内の対イオンが固定電荷の周辺に拘束されていて外部溶液中よりも安定であれば、 $\bar{s}_{ion} < s_{ion}$ となるであろう。

さらに電解質を 1-1 電解質に限定すると、対イオンに対する理想的な選択性を有する $t_+ = 1$ のカチオン交換膜に対して、(18)式はさらに次式のようになる。

$$-\Delta\Psi/\Delta T = (R/F) \ln \alpha_+ + \alpha_+, \quad (19a)$$

$$\alpha_+ = (\bar{s}_+ - s_+^0)/F + \tau_o (\bar{s}_o - s_o). \quad (19b)$$

同様に、対イオンに対して理想的な選択性を有する $t_- = 1$ のアニオン交換膜に対しては、次式が得られる。

$$\Delta\Psi/\Delta T = (R/F) \ln \alpha_- - \alpha_-, \quad (20a)$$

$$\alpha_- = (\bar{s}_- - s_-^0)/F + \tau_o (\bar{s}_o - s_o). \quad (20b)$$

(19)と(20)式から単位温度差あたりの電位差を活量の対数に対してプロットすると、そのこう配の絶対値は $2.303 R/F$ (0.1984 mV K^{-1}) になることが予測される。Fig. 3 から Fig. 5 で測定されたような結果のこう配を活量の対数に対して示したカチオン交換膜 Nafion-427 についての結果が Fig. 6⁴⁾ と炭化水素型 Neosepta AM-1 についての結果が Fig. 7¹¹⁾ である。これらの図では、直線は $\pm 2.303 R/F$ に固定してあり、理論式と実験結果の間にはよい一致が見られる。(19)と(20)式から予想されるように、カチオン交換膜とアニオン交換膜ではこう配が逆になっている。

Fig. 6 The temperature coefficient of thermal membrane potential $\Delta\psi/\Delta T$ against $\log a_{\pm}$ for Nafion 427⁴⁾.
Electrolytes : $\circ$, HCl ; $\triangle$, LiCl ; $\square$, NaCl ; $\diamond$, KCl.

Fig. 7 The temperature coefficient of thermal membrane potential $\Delta\psi/\Delta T$ against $\log a_{\pm}$ for Neosepta AM-1¹⁾.
Electrolytes : $\circ$, KIO₃ ; $\triangle$, KClO₃ ; $\square$, KNO₃.

Table 1 The values of thermal membrane potential (mV K⁻¹) at 0.001 and 0.1 mol kg⁻¹ for Flemion S³⁾

Counterions	$(\Delta\psi/\Delta T)$		$(\Delta\psi/\Delta T)_0$	$(\Delta\psi/\Delta T)_+$	
	0.001 mol/kg	0.1 mol/kg		0.001 mol/kg	0.1 mol/kg
H ⁺	0.27	-0.16	0.15	0.12	-0.31
Li ⁺	0.70	0.26	-0.32	1.02	0.58
Na ⁺	0.66	0.26	0.01	0.65	0.25
K ⁺	0.79	0.39	-0.01	0.80	0.40
NH ₄ ⁺	0.85	0.45	-0.13	0.98	0.58
CH ₃ NH ₃ ⁺	0.72	0.35	-0.16	0.88	0.51
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	0.65	0.31	-0.12	0.77	0.42
(CH ₃) ₃ NH ⁺	0.61	0.18	0.01	0.60	0.17
(CH ₃) ₄ N ⁺	0.55	0.11	0.15	0.40	-0.04

HCl 溶液のとき Fig. 5 においてもこう配が濃度の増加とともに逆転していたので, Fig. 6 においても $\Delta\psi/\Delta T$ の値は, 活量の増加とともに (+) から (-) となっている. 対イオンが H⁺ 型カチオン交換膜のときは, 熱浸透や圧力差に基づく溶媒流束の観測の結果から, 水溶液中におけると同様に, 膜中の水 H₂O の H と対イオンの H⁺ との間で交換が起こっていることが想定されている¹²⁾. このことから, 膜中の H⁺ の状態と外部溶液中の H⁺ の状態との差は少なく, HCl 溶液濃度の増加とともに s_+ が大きく変化するので ($\bar{s}_+ - s_+$) の符号が逆転したものと思われる.

活量が 1 である切片から, a_+ と a_- が求めら

れる. これらの結果と電気浸透と熱浸透の結果を考慮して, イオンと水のエントロピー差を求め, 熱膜電位のイオンの項と水の項に分離することができる. Table 1 にパーフルオロスルホン酸型カチオン膜 Flemion S についての結果を示す³⁾. 水の項は, 温度こう配に基づき水が移動し, 水とイオンとの相互作用の結果発生する電位差である. 熱膜電位に及ぼす水の項の影響はかなり大きいことが分かる. 熱膜電位測定の再現性の難しさも, 水の項の変化によることも考えられる. 膜をセルに取り付けるときの膜の物理的変形などにより含水量などの変化が起こると, その影響が電位差にも現れることが考えられる.

このような解析が、多くの膜-電解質系で認められている^{1-4, 10, 11)}.

文 献

- 1) Tasaka, M., Morita, S. and Nagasawa, M., *J. Phys. Chem.*, **69**, 4191-4197 (1965).
- 2) 花岡孝吉, 清野竜太郎, 田坂雅保, 浜田正人, 吉江清人, 膜, **18**, 363-370 (1993).
- 3) Hanaoka, K., Kiyono, R. and Tasaka, M., *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 979-985 (1994).
- 4) Kiyono, R., Tanaka, Y., Sekiguchi, O., and Tasaka, M., *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 1183-1190 (1993).
- 5) de Groot, S. R. and Mazur, P., *"Non-Equilibrium Thermodynamics,"* North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1962).
- 6) Fitts, D. D., *"Nonequilibrium Thermodynamics,"* McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1962).
- 7) Tyrrell, H. J. V., *"Diffusion and Heat Flow in Liquids,"* Butterworths, London (1961).
- 8) Tasaka, M., Kiyono, R. and Huda, M. S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 555-559 (1997).
- 9) Kirkwood, J. G., *"Transport of Ions through Biological Membranes from the Standpoint of Irreversible Thermodynamics,"* in *"Ion Transport across Membranes,"* ed. by Clark, Academic Press, Inc., New York (1954).
- 10) Tasaka, M., *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1637-1646 (1986).
- 11) Hanaoka, K., Kiyono, R. and Tasaka, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2062-2068 (1994).
- 12) Suzuki, T., Iwano, K., Kiyono, R. and Tasaka, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 493-501 (1995).

(受付 1999年1月22日 掲載決定 2月5日)