【6】

氏名・(本籍)	豊(とよ) 島(しま) 喜(よし) 則(のり)
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1300 号
学位授与の日付	昭和 42 年 12 月 21 日
学位授与の要件	理学研究科無機および物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文名	**膜現象の研究**
論文審査委員	(主査) 教 授 藤田 博 (副査) 教 授 田所 宏行 助教授 小畠陽之助 助教授 石田 陽一

論文内容の要旨

本研究の目的は異なる電気化学ポテンシャルをもつ2つの電解質溶液を固定荷電を持った膜で隔てた時に観測される種々の物理化学的な現象を研究することである。荷電膜で隔てられた2相の電解質溶液が温度差 ΔT, 圧力差 ΔP, 電位差 $\Delta\varphi$, 濃度差 ΔCi 等によりその電気化学ポテンシャルを異にした時には熱流 Jg, 体積移動 Jv, 電流 I, 拡散流 Jk が膜を通して起じる。これらの力と流れの全ての組合せに対して名前が付けられており，又実験的にも種々の力と流れの組合せの現象が見出されている。これらの膜現象は不可逆過程の熱力学によって関連付けられているが，その機構に対しては不可逆過程の熱力学は何ら知見を与えない。本研究では上述の膜現象の内電解質水溶液中に於ける荷電膜の電気抵抗，荷電膜により隔てられた濃度の異なった2つの溶液相に発生する膜電位，膜を通しての電解質の透過速度，膜を通しての体積移動速度に対してそれらの機構を考えることによって理論式を導出しそれぞれに対応する実験値と比較検討した。

膜内の正負イオンの流束に対して不可逆過程の熱力学から近似式として導かれる Nernst-Planck の方程式から出発し、かつ流れが定常状態に達した場合を考えれば膜電位 $\Delta\varphi$, 電解質の流束 Js, 膜抵抗 r に対して次式をうる。

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F}\int_{a2}^{a1}\frac{U_+C_+ - U_-C_-}{U^+C^+ + U_-C_-}\, d\ln a \qquad (1)$$

$$Js = -(2RT/F)\frac{U_+U_-C_+C_-}{U_+C_+ + U_-C_-}(d\ln a/dx) \qquad (2)$$

$$r = I/FA\int_{I}^{II}\frac{dx}{U_+C_+ + U_-C_-} \qquad (3)$$

ここでFは Faraday 定数，Rは気体定数，U_+, U_- 及び C_+, C_- はそれぞれ正負イオンの易動度及び濃度である。aは正負イオンの活動度 a_+, a_- の幾何平均であり，a_1 及び a_2 は1相及び2相に於

けるaの値である。(1), (2), (3)式を積分するにあたって、式中の U_+, U_-, a_+, a_- を濃度 C_+, C_- の函数として知らねばならないが現在のところそれらに対する理論式は知られていない。そこで本論文では次の仮定式を導入する。

$$a_+ = \gamma_+^0 (C_- + \phi\chi) \qquad a_- = \gamma_-^0 C_- \tag{4}$$

$$U_+ = U_+^0 (C_- + \phi'\chi)/(C_- + \chi) \qquad U_- = U_-^0 \tag{5}$$

ここで γ_+^0, γ_-^0 は膜外溶液中での正負イオンの活動度係数, U_+^0, U_-^0 は膜外溶液中での正負イオンの易動度, χ は膜の固定荷電濃度 ϕ ϕ' は0〜1の定数で溶液濃度には依存しない。(4)及び(5)式を(1)及び(2), (3)式に代入して計算すれば$\Delta\varphi$, Js, γ に対して次式を得る。

$$r = Z/FK\Lambda^0 (C) \{[4C^2 + (\phi\chi)^2]^{\frac{1}{2}} + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi\} \tag{6}$$

$$Js = -(D_0/2L) f(C_1, C_2) [1 - \nu g(C_1C_2) + O(\nu^2)] \tag{7}$$

$$D_0 = 2RTU_+^0U_-^0/F(U_+^0 + U_-^0), \qquad \nu = \varsigma/2L$$

$$\alpha = U_+^0/(U_+^0 + U_-^0) \qquad \beta = \phi'/\phi$$

$$f(C_1, C_2) = Z(C_2, \phi\chi) - Z(C_1, \phi\chi) - \frac{(\beta - 1)\phi\chi}{\alpha\beta - 1} \ln \frac{Z(C_2, \phi\chi) + \phi\chi}{Z(C_1, \phi\chi) + \phi\chi}$$

$$+ \frac{(1-\alpha)\beta(2\alpha\beta - 1)\phi\chi}{\alpha\beta - 1} \ln \frac{Z(C_2, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi}{Z(C_1, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi}$$

$$g(C_1, C_2) = 4C_2/Z(C_2, \phi\chi) + 4C_1/Z(C_1, \phi\chi) - 4(\beta - 1)\phi\chi/(\alpha\beta - 1) \times$$

$$\{C_2/Z(C_2, \phi\chi)[Z(C_2, \phi\chi) + \phi\chi] - C_1/Z(C_2, \phi\chi)[Z(C_1, \phi\chi) + \phi\chi]\}$$

$$+ \{1 - \alpha\}\beta(2\alpha\beta - 1)\phi\chi/(\alpha\beta - 1)\{C_2/Z(C_2, \phi\chi)[Z(C_2, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi]$$

$$+ C_1/Z(C_1, \phi\chi)[Z(C_1, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi]\}$$

$$Z(C, \phi\chi) = \sqrt{4C^2 + (\phi\chi)^2} \qquad \gamma = C_2/C_1$$

$$\frac{F}{RT}\Delta\varphi = -(2\alpha - 1)\ln\gamma + (1-\alpha)/(\alpha\beta - 1)\Big[2(1-\alpha\beta)\ln\gamma$$

$$+ (2\alpha\beta - 1)\ln\frac{Z(C_2, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi}{Z(C_1, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi} - \ln\frac{Z(C_2, \phi\chi) + \phi\chi}{Z(C_1, \phi\chi) + \phi\chi}\Big]$$

$$+ \nu(1-\alpha)/(1-\alpha\beta) \cdot h(C_1, C_2) + O(\nu^2) \tag{8}$$

$$h(C_1, C_2) = f(C_1, C_2)[2(1-\alpha\beta)(C_1 + C_2)/C_1C_2 + 4(2\alpha\beta - 1) \cdot$$

$$\left\{\frac{C_2}{Z(C_2, \phi\chi)[Z(C_2, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi]} + \frac{C_1}{Z(C_1, \phi\chi)[Z(C_1, \phi\chi) + (2\alpha\beta - 1)\phi\chi]}\right\}$$

$$-4\left\{\frac{C_2}{Z(C_2, \phi\chi)[Z(C_2, \phi\chi) + \phi\chi]} + \frac{C_1}{Z(C_1, \phi\chi)[Z(C_1, \phi\chi) + \phi\chi]}\right\}$$

ここでLは膜の厚み ς は膜面近傍にある非攪拌層の厚み, C_1, C_2 は1相及び2相における電解質濃度の値（濃度, C)である。この理論式の妥当性を調べるため膜としては三種の荷電濃度をもったコロジオン膜を用い，電解質には KCl, NaCl, LiCl, KIO_3 を用いて得た実験値と比較した。結果は全ての膜一電解質の組合せに対して理論と実験値とは良い一致を見た。最後に同じ仮定を用いて膜を通しての体積移動速度に対する理論式を導く。膜に固定荷電がないか，溶質が非電解質の場合は体積移動速度 (Jv)c は両相の濃度差 (C_2-C_1) に比例するところが荷電膜一電解質系では濃度の複雑な関数となり異常浸透と呼ばれている。この現象に対する理論式は二，三提出されているが，そのどれも実

験値を定量的に説明することができなかった。本研究では体積移動速度を局所重心に相対的な項（拡散項）と局所重心速度（Um）の項に分け後者に対して流体力学の方程式を立て（Jv)c に対する理論式をえた。

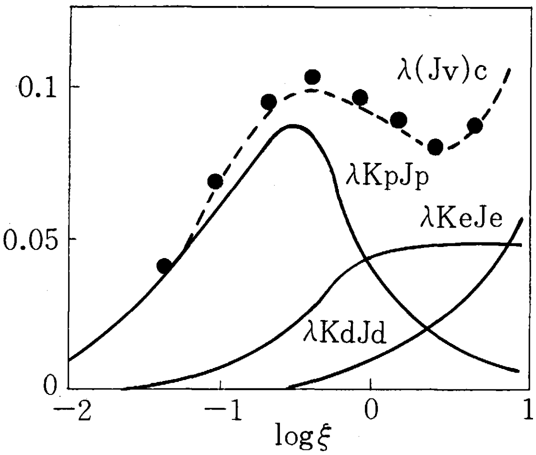
$$(Jv)c = Kd\,Jd + Kp\,Jp + Ke\,Je \qquad (9)$$

$$Jd = Z(C_2, \phi\chi) - Z(C_1, \phi\chi) - (2\alpha-1)\phi\chi \ln \frac{Z(C_2, \phi\chi) + (2\alpha-1)\phi\chi}{Z(C_1, \phi\chi) + (2\alpha-1)\phi\chi}$$

$$Jp = 2(C_2 - C_1) - Z(C_2, \phi\chi) + Z(C_1, \phi\chi), \quad Je = (2\alpha-1) \ln \frac{Z(C_2, \phi\chi) + (2\alpha-1)\phi\chi}{Z(C_1, \phi\chi) + (2\alpha-1)\phi\chi},$$

$$Kd = (D_0/2L)\,[(Ms/Mw)\overline{V}w - \overline{V}s], \quad Kp = \delta RT/L, \quad Ke = \delta RT\psi\chi/L$$

ここで Ms, Mw 及び $\overline{V}s, \overline{V}w$ はそれぞれ電解質の分子量及び部分モル体積である。図は膜3（荷電密度の最も高いコロジオン膜）—KIO_3 系における理論と実験値との比較である。非荷電膜もしくは非電解質系では Jp, Je が 0 となり Jd 即ち拡散項のみとなる。尚 Jp は圧力勾配による項であり Je 電位勾配による項である。実験と理論は全ての濃度領域でよく一致していることが分る。



$\xi = C_1/\phi\chi$, $\quad \gamma = (C_2/C_1) = 4$
$\lambda = S/A = 180$ $\quad$ A は膜の有効断面積
S は使用した capillary の断面積
● 実験値

論文の審査結果の要旨

荷電膜によって濃度の異なる電解質溶液を区切ると膜を通してイオン，水の透過が起こり，両液間に電位差（膜電位）が発生する。これらはひろく膜現象と呼ばれているものの一端であるが，その研究は工業的にはイオン交換膜の機構に関連し，また生物物理的には細胞膜の電気生理に関連して興味深いものである。膜現象の研究は古く19世紀にはじまるが，なお多くの問題を残している。本研究は〝膜現象の研究〟と題し，比較的荷電密度の低い膜に起こる現象の統一的な解釈を目的として行なったものであって Trans. Faraday Soc., 63, 2803-2838 に発表した三つの論文をまとめている。

理論は Teorell の固定荷電膜を模型にとり，これまでの研究において無視されていた次の事柄を解析にとり入れた。即ち，膜内の対イオンの活量係数及び易動度が膜外の自由溶液中のそれらに較べて著しく低下し，しかもそれがイオン濃度に強く依存する事である。これらの事実を高分子電解質稀薄溶液について得られている知識を用いて数式に表わし，非可逆過程の熱力学と組み合わせて，(1)荷電

膜の電気抵抗，(2)イオン及び水の透過速度及び(3)膜電位の式を導いた。これらの式は，いずれも対イオンの挙動に対して設定した仮定に関連する二つのパラメータ ϕ, ϕ' を含んでいる。

豊島君は，これらの理論式を検討するため，種々の酸化度のコロジオン膜（負に帯電する）を試料膜とし，4種の1：1型電解質について，上述の(1)，(2)，(3)に該当するデーターを求めた。その結果は，いずれも求めた理論式によってよく表わされ，どの種の測定からも ϕ, ϕ' に対し同じ値が得られた。殊に注目すべき水の透過について，従来異常浸透と呼ばれ説明のつかなかった事実にはっきりとした解釈が与えられた事である。

以上，豊島君の研究は，複雑な膜現象の統一的解釈に対して一つの興味ある寄与をしたものであり，博士学位論文として十分価値があると認める。