

9412 バイポーラ膜水分裂法による酸・アルカリ製造プロセスの基礎的研究

助成研究者：妹尾 學（日本大学 理工学部）

共同研究者：岩元 和敏（東海大学 開発工学部）

吉田章一郎（東京大学 生産技術研究所）

バイポーラ膜は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜をはり合わせた複合膜で、陽イオン交換膜側を負、陰イオン交換膜側を正にして臨界値以上の電位差を加えると、膜内で水の分裂が起こり、水素イオンと水酸イオンが流出する。特徴的なことは、バイポーラ膜内の水分裂の速度が、通常の水の値に比べて異常に大きいと推測されることである。本研究は、バイポーラ膜における水分裂の機構を解明することを目的とした。

研究は次の方法によった。

- 1) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜よりバイポーラ膜を作製し、バイポーラ膜を隔てての電位差-電流曲線を種々の条件で測定した。
- 2) バイポーラ膜内でのイオン分布、電位勾配について理論的解析を加え、予測される電位差-電流曲線を導き、測定結果と比較検討した。

試作されたバイポーラ膜の電位差-電流曲線の測定結果（図1）より、理論的解析の結果と比較して水分裂の速度が通常の水の解離速度より $10^6 \sim 10^7$ 倍速くなっていることが確かめられた。一方、バイポーラ膜内のイオン分布、電位分布、電場強度の検討の結果、膜内界面に 0.6nm の厚さの拡散二重層が形成され、その中の電場が 10^9 V/m 程度であることが示された。0.6nm の厚さは水 3 分子に相当する。このことから、水分子が電場方向に配向し、その結果、水の解離反応が加速されると考えられる。このモデルによる理論曲線（図2）は実験結果とよく一致することが示された。

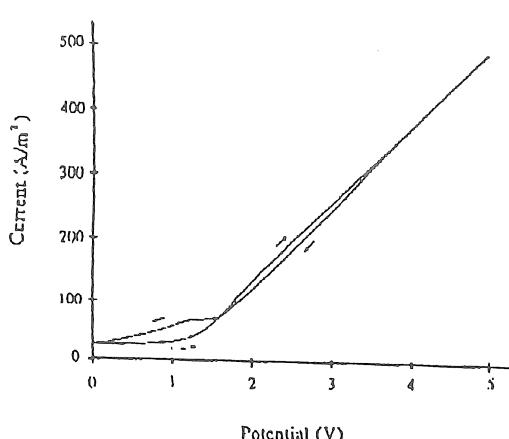


図1 バイポーラ膜の電位差-電流曲線

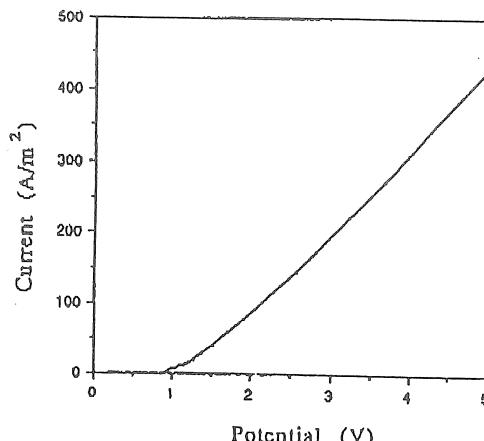


図2 電位差-電流曲線（理論曲線）

9412 バイポーラ膜水分裂法による酸・アルカリ製造プロセスの基礎的研究

助成研究者：妹尾 學（日本大学 理工学部）

共同研究者：岩元 和敏（東海大学 開発工学部）

吉田章一郎（東京大学 生産技術研究所）

1. 研究目的

バイポーラ膜は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜をはり合わせた複合膜で、陽イオン交換膜側に正、陰イオン交換膜側に負の電位差が加わると電流が流れるが、逆向きの電位差すなわち陽イオン交換膜側が負、陰イオン交換膜側が正の電位差ではわずかな電流しか流れず、いわゆる整流効果を示す。ところがこの電位差がある臨界値を越えて大きくなると、膜内で水の分裂が起こり、水素イオンと水酸イオンが生成し、電流が流れるようになる^{1)~3)}。水分裂の速度は電流値として測定されるが、興味深い点は、バイポーラ膜内の水分裂が非常に早いことである。水分裂の速度とは水の解離反応速度であり、この速度定数はEigenにより $k_1 = 2.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ が報告されている⁶⁾。ところが実験により測定される電流値は、水の解離速度定数から計算された値より 10^6 程度大きく、バイポーラ膜内で水の解離反応速度が非常に大きくなっていることが示された。反応速度が大きくなる原因として、膜内の強い電場が影響していることが示唆されてきた⁷⁾。膜内外界面には 10^9 V m^{-1} を越える電場があり、この強い電場により水分子が解離反応に有利な配向をとり、反応速度が大きくなっていると考えられる。これらの予想を明確にしていくためには、膜内のイオン分布、電位、電場強度などに対する知見が必要である。そこで膜内で成り立つオアンの式、ネルンストープランクの式、および反応速度式を導き、理論的解析を行なうとともに、測定結果と対比させて、バイポーラ膜における水分裂の機構を究明することを目的とした。

2. 研究方法

- (1) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜よりバイポーラ膜を作製し、バイポーラ膜を隔てての電位差-電流曲線を種々の条件で測定した。
- (2) バイポーラ膜内でのイオン分布、電位勾配について理論的解析を加え、予測される電位差-電流曲線を導き、測定結果と比較検討した。
- (3) 以上の結果に基づき、バイポーラ膜内外界面での水分裂機構について考察を加えた。

3. 研究結果

3.1 理論的解析

バイポーラ膜に電位差 $\Delta \phi^{\text{ex}}$ (V)が負荷された場合を考える。 $\Delta \phi^{\text{ex}}$ がある値 $\Delta \phi_E^{\text{ex}}$ を越えると水の分裂が起こり電流が流れ始める。このときの電位差 $\Delta \phi_E^{\text{ex}}$ を水分裂の平衡電位差と呼ぶ。図1に平衡電位差 $\Delta \phi_E^{\text{ex}}$ が加えられた場合の電位分布の概要を示す。

図1より $\Delta \phi^{\text{ex}}$ は

$$\Delta \phi^{\text{ex}} = -\Delta \phi_1^D + \Delta \phi_2^D + \Delta \phi \quad (1)$$

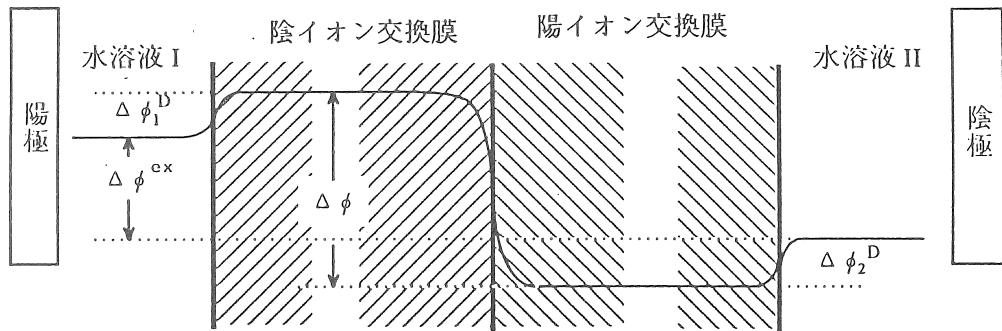


図1 バイポーラ膜の電位分布。 $\Delta \phi^{\text{ex}}$ はバイポーラ膜に加えられた電位差、 $\Delta \phi_1^D$ 、 $\Delta \phi_2^D$ はドナン電位、 $\Delta \phi$ は膜内界面の電位差である。電流の流れによる電位降下は示されていない。陽極側は濃度 C_0 (mol m⁻³) の水酸化ナトリウム水溶液 (水溶液 I) 、陰極側は濃度 C_0 (mol m⁻³) の塩酸水溶液 (水溶液 II) とする。

となる。平衡近傍で流れる電流が小さい場合には(1)が成り立つと考えてよい。なお

$$\Delta \phi_1^D = -\Delta \phi_2^D \quad (2)$$

である。水分裂が起こる平衡電位差 $\Delta \phi_E^{\text{ex}}$ およびその近傍の電位差ではこれらの関係式が成り立つ。

さて水分裂が起こっている場合に成り立つ方程式を導こう。以下、『膜内界面』とははり合わされた陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の界面を示す。

水分裂は膜内界面近傍で起こっていると考えられるので、図2に示された座標系を用いることとする。すなわち膜内界面を $x=0$ とし、陽イオン交換膜バルク相の電位をゼロとして電位分布を求ることとする。

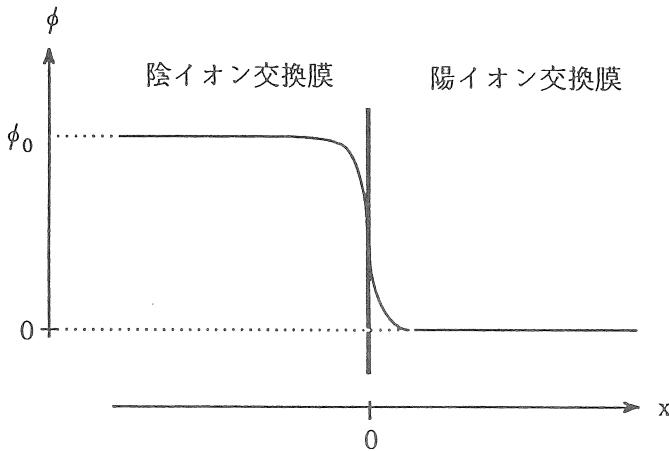


図2 膜内界面における電位分布と方程式を導くにあたり使用する座標系。陽イオン交換膜バルク相における電位をゼロとして膜内電位を表す。図1における $\Delta\phi$ が ϕ_0 に等しい。

電位分布に関するポアソンの式から

$$\frac{d\phi}{dx} = -E \quad (3)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad (4)$$

膜の固定イオン濃度を C (mole m⁻³)とする、 $x > 0$ で

$$\rho = F(-C + C_{\text{H}} - C_{\text{OH}}) \quad (5)$$

であるから、(4)は

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi F}{\epsilon} (-C + C_{\text{H}} - C_{\text{OH}}) \quad (6)$$

と書き直される。 F はファラデー定数。ここで陽イオン交換膜について理想的な状況、すなわち陽イオン交換膜内へのCl⁻の侵入がない場合を仮定する。この仮定はもちろん理論の厳密性を失わせるが、水分裂の解析においては、理論の有用な簡単化である。

ネルンストープランクの式より、水素イオンおよび水酸イオンに対し

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dx} = -\frac{J_{\text{H}}}{D_{\text{H}}} + \frac{FC_{\text{H}}E}{RT} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dx} = -\frac{J_{\text{H}}}{D_{\text{H}}} - \frac{FC_{\text{H}}E}{RT} \quad (8)$$

となる。 J_{H} 、 J_{OH} はそれぞれ H^+ および OH^- の流束である。

さらに、水分裂による流束の変化は

$$\frac{dJ_{\text{H}}}{dx} = k_1 C_{\text{H}_2\text{O}} - k_2 C_{\text{H}} C_{\text{OH}} \quad (9)$$

$$\frac{dJ_{\text{OH}}}{dx} = -k_1 C_{\text{H}_2\text{O}} + k_2 C_{\text{H}} C_{\text{OH}} \quad (10)$$

となる。(9)、(10)より、膜を流れる電流 $I = FJ = F(J_{\text{H}} + J_{\text{OH}})$ は膜内で一定となる。

$\phi = \phi_{\text{eq}}$ の場合

$$J = 0, J_{\text{H}} = 0, J_{\text{OH}} = 0$$

であるから

$$C_{\text{H}} = C_{\text{H}}^{\text{c}} \exp\left(-\frac{F\phi}{RT}\right) \quad (11)$$

C_{H}^{c} は陽イオン交換膜バルク相中の水素イオン濃度であり、

$$C_{\text{H}}^{\text{c}} = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_w}}{2} \quad (12)$$

である。同様にして

$$C_{\text{OH}} = C_{\text{OH}}^{\text{a}} \exp\left(-\frac{F(\phi_0 - \phi)}{RT}\right) \quad (13)$$

となる。 C_{OH}^{a} は陰イオン交換膜バルク相中の水酸イオン濃度であり

$$C_{\text{OH}}^{\text{a}} = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_w}}{2} \quad (14)$$

である。ここで

$$\rho = F(-C + C_{\text{II}} - C_{\text{AI}})$$

$$= F(-C + C_{\text{II}}^c e^{-\frac{F}{RT}\phi} - C_{\text{AI}}^A e^{-\frac{F}{RT}(\phi_0 - \phi)})$$

を(4)に代入して積分すると

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi FC\phi}{\epsilon} + \frac{8\pi RTC_{\text{II}}^c}{\epsilon}(e^{-F\phi/RT} - 1) + \frac{8\pi RTC_{\text{AI}}^A}{\epsilon}(e^{-F(\phi_0 - \phi)/RT} - e^{-F\phi_0/RT}) \quad (15)$$

$x < 0$ の領域についても同様に

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi FC(\phi_0 - \phi)}{\epsilon} + \frac{8\pi RTC_{\text{II}}^c}{\epsilon}(e^{-F\phi/RT} - e^{-F\phi_0/RT}) + \frac{8\pi RTC_{\text{AI}}^A}{\epsilon}(e^{-F(\phi_0 - \phi)/RT} - 1) \quad (16)$$

が成り立つ。

以上の関係式から膜内界面における電位分布が計算され、さらに電場強度およびイオン分布も計算される。 $C_0 = 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ の場合について計算した結果を図3(a)に示す。固定イオン濃度 $C = 6.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、膜相の比誘電率を水と同じとし、次の値を用いた。

$$\epsilon_r = 80 \text{ (水)} \quad \epsilon = \epsilon_r \times 8.854 \times 10^{-12} \quad k_1 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad k_2 = 1.3 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{O}] = 55.4 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \quad T = 298.15 \text{ K} \quad R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

水分裂の平衡電位差 $\Delta\phi_E^{ex}$ 、膜内界面の平衡電位差 ϕ_{eq} 、水のイオン積 K_w を、25 °C の場合についてそれぞれ計算すると、 $\phi_{eq} = 0.918 \text{ V}$ 、 $\Delta\phi_E^{ex} = 0.826 \text{ V}$ 、 $K_w = 1.11 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ m}^{-6}$ となる。

水分裂の平衡電位差 ϕ_{eq} の場合には、(11)、(13) より、

$$C_{\text{II}} C_{\text{AI}} = C_{\text{II}}^c C_{\text{AI}}^A e^{-F\phi_{eq}/RT} = K_w \quad (17)$$

の関係が成り立つ。すなわち平衡電位差 ϕ_{eq} では膜内で通常の水溶液中と同様に水の解離平衡が成り立つため、水の解離による電流は流れない。実際、平衡電位差 ϕ_{eq} を代入して方程式(15)、(16)を計算し、求めたイオンの濃度分布(11)、(13)を(9)、(10)に代入して計算したイオン流束 J は $4 \times 10^{-23} \text{ A}$ となり、実質的にはゼロである。

平衡電位差におけるイオン分布、電位分布、電場強度の計算結果を図3にまとめた。図3(a)は比誘電率が $\epsilon_r = 80$ すなわち膜内の比誘電率が水と同じとした場合の計算結果であり、このとき膜内界面に形成される拡散二重層の厚さはほぼ 0.6nm で

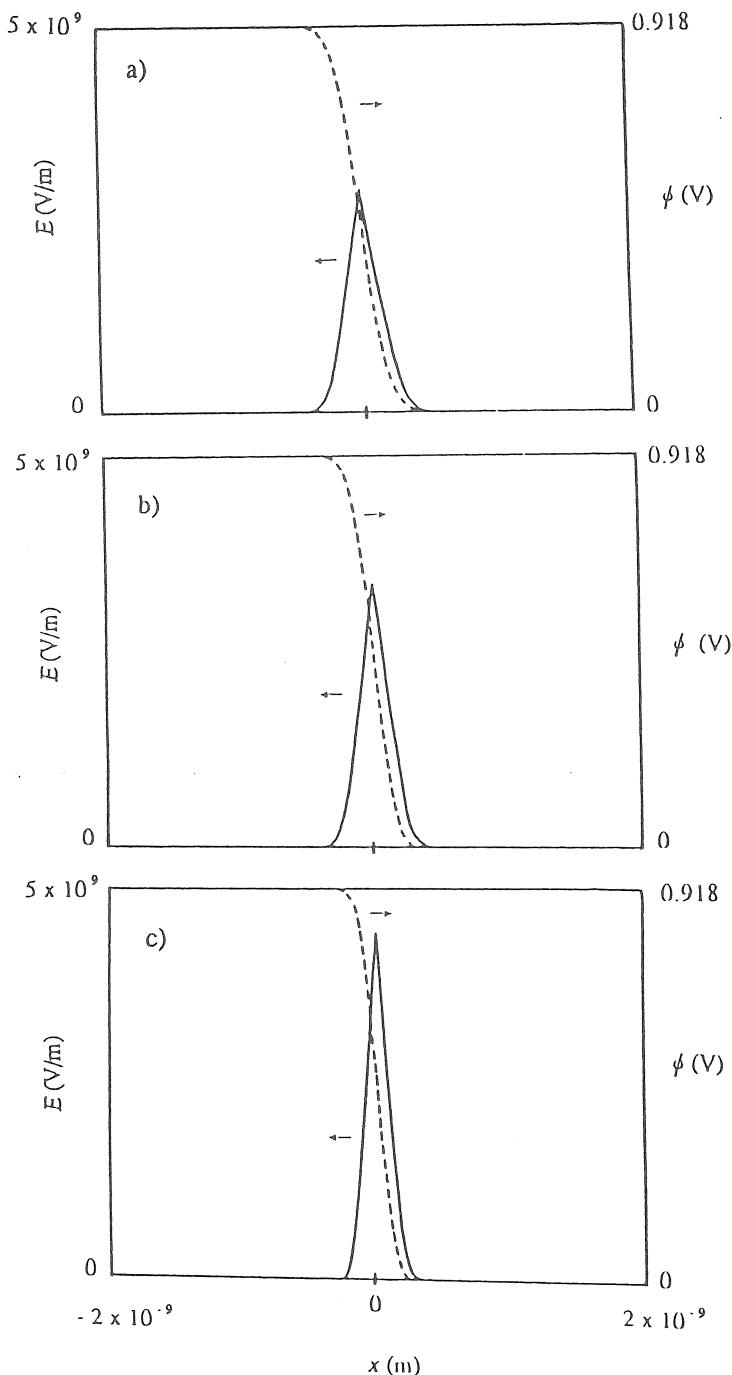


図3 計算により求めた電位分布および電場強度

a) $C = 6.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\epsilon_r = 80$ 、 b) $C = 6.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\epsilon_r = 60$
c) $C = 1.0 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\epsilon_r = 60$

あること、電場強度は大体 $3 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ であることが示された。膜内は膜材料である高分子マトリックスとイオンを含む水溶液の混合系であり、その比誘電率は水の比誘電率より低く高分子の比誘電率より高いと考えられる。そこで比誘電率が 60 の場合について計算した結果を図 3 (b) に示す。このとき電場強度は 1 割程度大きくなり、拡散二重層は少し薄くなる。さらに比誘電率を 60、固定イオン濃度を $1.0 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ にした場合の計算結果を図 3 (c) に示す。固定イオン濃度が高くなると電場強度は大きく、拡散二重層の厚さはさらに薄くなることがわかる。

3.2 測定結果

試作されたバイポーラ膜に対しての電流-電圧曲線の測定結果を図 4 に示す。測定条件は、膜の両側に $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ の塩化ナトリウム水溶液を入れ、膜と接して測定電極、両側の水溶液に作動電極をおき、0 ~ 5 V の電位差範囲で掃引速度 5 mV sec⁻¹ で測定した。使用機器はポテンショスタット／ガルヴァノスタット HA-151（北斗電工（株））、関数発生器 HB-111（北斗電工（株））で、図 4 はこれによって測定されたサイクリック・ボルタノグラムの一例である。

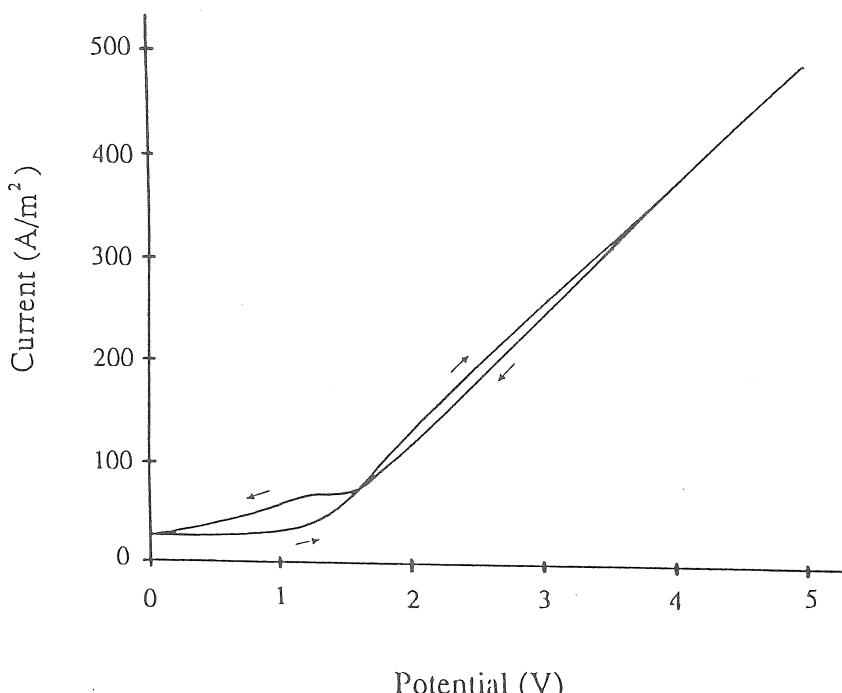


図 4 試作バイポーラ膜のサイクリック・ボルタノグラム。膜抵抗は $80 \Omega/\text{cm}^2$ 。

測定結果と理論的解析の結果を対比するために、前項の解析結果に基づいて電流-電圧曲線を導いた。計算は非常に複雑となるため、ここでは近似的方法を用いた。すなわち、平衡を仮定して電位分布を計算し、イオン分布を求め、電流値を計算した。この方法は正しい解を与えるものではないが、バイポーラ膜内で起こっている現象を大まかに記述するには十分である。図5に計算結果を示す。水の解離反応速度定数 $k_1 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ を用い、電場による加速効果がない場合について計算した結果である。電位差 ϕ_0 が平衡電位差 ϕ_{eq} よりわずかに大きくなり 1.0V になっただけで電流が飽和（飽和値は $5.5 \times 10^{-4} \text{ Am}^2$ ）する。これは水の解離反応速度が遅いためである。性能の良いバイポーラ膜では 10^3 Am^2 程度の電流が流れると報告されているが^{3, 5)}、これは飽和値の $10^6 \sim 10^7$ 倍大きな値となる。このことは水の解離反応速度定数がバイポーラ膜内で 10^6 倍以上大きくなっていることを示している。

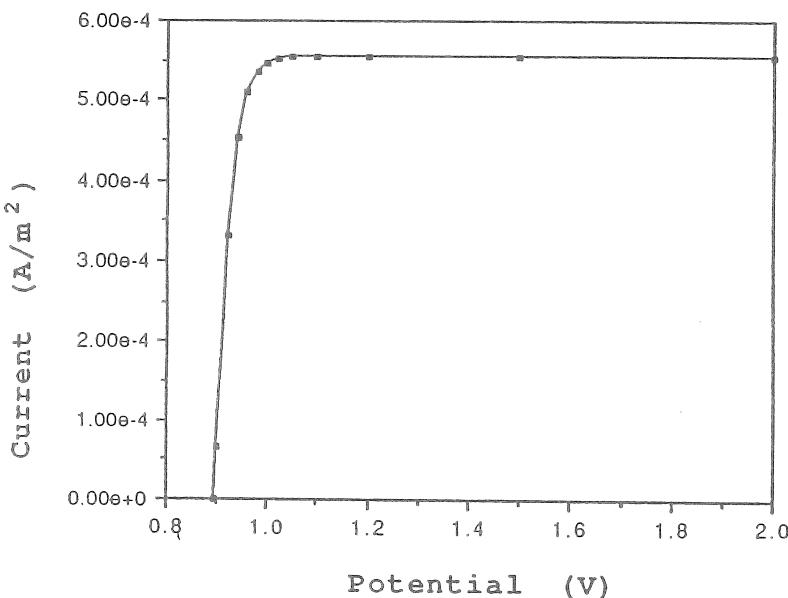


図5 $k_1 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ として計算した水分裂反応による電流値。

4. 考察

水分裂反応は膜内界面で起こっていると考えられる。膜内界面に形成される拡散二重層の厚さはほぼ 0.6nm であり、その中には $2 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ 程度の強い電場が存在する。水分子は永久双極子モーメント ($1.79 \times 10^{-18} \text{ esu cm}$) をもつことから、この強い電場のもとでは $\mu E/kT \sim 3$ である。このことは水分子が熱運動に打ち勝って電場方向に配列することを意味している。0.6nm の厚さは水分子の大体 3 ~ 4 個分に相当

することから、強い電場により水分子が電場方向に配列し、水の分裂を促進していると考えられないだろうか。隣接する水分子同士の相対的位置が反応において重要なと考えると、強い電場で水分子の解離反応が有利となるコンホメーションが実現されている可能性は否定できない。

水の解離反応では、まず水分子が反応に都合がよい空間配置をとり、それから解離反応が起こると仮定しよう。すると反応速度はその空間配置の実現確率に比例する。そこで強い電場により水分子が反応に適した空間配置をとる確率が大きくなれば、水の解離反応は加速されるはずである。隣接する三個の水分子が直列に同一方向に並ぶとき水解離反応が起こると仮定し⁷⁾、このような空間配置が実現される確率を電場強度の関数として表そう。

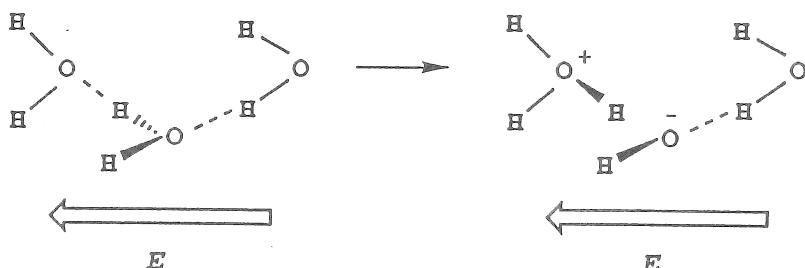


図 6 水解離反応機構

水分子は双極子モーメントをもっているので、強い電場のもとでは電場方向に配列した分子の割合は増加する。電場が強くなるについにはほとんどの分子が電場方向と平行になる。その電場の強さは $4.5 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ といわれている。図 3 を参考にこの強度の電場の領域を求めてみると、大体 0.6 nm となり、3つの水分子が水素結合して直列に並んだ距離とはほぼ等しい⁸⁾。これは図 6 の機構を支持することとなる。

水分子の永久双極子モーメントを μ (Cm) で表すと、電場 $E (\text{V m}^{-1})$ に対して角度 θ の方向を向く水分子のエネルギー W は $W = \mu E \cos \theta$ と書くことができる。電場に平行な分子の縮重重度は 1 であるから、その数は $e^{\mu E k T}$ に比例する。そこで、図 6 のように 3 個の水分子が電場と平行になる確率は $e^{3\mu E k T}$ に比例する。すなわち正反応および逆反応の反応速度定数を次のように書くことができる。

$$k_1 = \kappa k_1^0 e^{3\mu E k T} \quad (18)$$

$$k_2 = \kappa k_2^0 e^{-3\mu E k T} \quad (19)$$

$\kappa = 1$ 、 $\mu = 1.79 \times 10^{-18}$ esu cm = 5.97×10^{-30} C m、 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹、 $T = 298.15$ K、 $\epsilon_r = 60$ 、 $C = 5.0 \times 10^3$ mol m⁻³ を代入し、陽および陰イオン交換膜の膜抵抗 8.0×10^{-3} Ω m⁻² ($80 \Omega \text{cm}^{-2}$) を考慮して計算した結果を図 7 示す。水の誘電率は電場がゼロから 3×10^8 V m⁻¹ まで大きくなるにつれて 80 から 60 まで小さくなるので $\epsilon_r = 60$ と

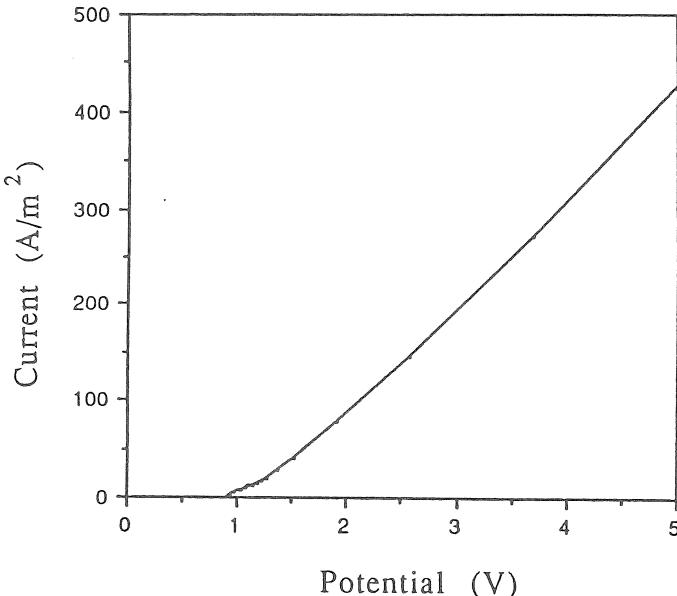


図 7 膜抵抗 $80 \Omega/\text{cm}^2$ として計算。固定電荷濃度 $C = 4.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\epsilon_r = 60$

した⁹⁾。図 7 の結果は、図 4 に示した測定結果とよく一致する。

これまでに得られた結果は次のようにまとめられる。

- 1) 膜内界面には強い電場があり、水の解離反応を加速していると考えることができる。
- 2) 固定電荷密度が大きくなると電場は強くなり、拡散二重層は薄くなる。
- 3) 誘電率が小さくなると電場は強くなり、拡散二重層は薄くなる。
- 4) 電場により水分子の配列が解離反応に好都合になると考えることができる。
- 5) 固定電荷濃度を高くすると水分解反応が早くなる
- 6) 誘電率が低くなると水分解速度が大きくなる。

5. 今後の課題

バイポーラ膜における水分裂の機構に対して、これまで膜内界面における強い電

場強度による水解離の促進、あるいは陰イオン交換膜部分のアミノ基による水解離の促進などが挙げられてきた¹⁰⁾。本研究では、膜内界面における水分子の配向と水素結合の強化が水解離の加速の原因となると考えたが、この考え方は、上に述べた機構と矛盾するものではなく、これらの効果が相乗して異常に大きい水解離速度を与えると考えることもできる。これらの点については、より詳細な検討が必要であり、残された課題である。

また、バイポーラ膜による安定した酸・アルカリ製造を行なうためには、バイポーラ膜の膜内界面にクロムなど重金属水酸化物などの存在が必要であることが示され⁵⁾、種々の製膜法が検討されている。本年度はこの問題を深く追求することができなかつたが、膜内界面の非溶解性無機イオン性物質の介在の役割を究明することが、重要な今後の課題である。安定なバイポーラ膜の開発により、たとえばイオン交換膜電気透析法による製塩プロセスと結合させて酸・アルカリ製造プロセスを開発することが可能になり¹¹⁾、今後の展開が期待される。

文献

- 1) I. C. Bassignana and H. Reiss, *J. Membr. Sci.*, 15, 27 (1983)
- 2) S. Mafe and J. A. Manzanares, *Phys. Rev. A*, 42, 6245 (1990)
- 3) P. Ramirez, H. J. Rapp, S. Reichle, H. Strathanann, and S. Mafe, *J. Appl. Phys.*, 72, 250 (1992)
- 4) R. Simons, *J. Membr. Sci.*, 15, 27 (1983)
- 5) R. Simons, *J. Membr. Sci.*, 78, 13 (1993)
- 6) M. Eigen and L. DeMaeyer, *Z. Electrochem.*, 59, 986 (1955)
- 7) R. Simons, *Nature*, 280, 824 (1979)
- 8) 大滝仁志、田中元治、船橋重信、溶液の化学、第3章、学会出版センター (1977)
- 9) R. Simons, *J. Membr. Sci.*, 82, 65 (1993)
- 10) 谷岡明彦、清水孝二、材料科学、30, 292 (1993)
- 11) 川原拓夫、日本海水学会誌、47, 265 (1993)

A Fundamental Study on an Acid-base Production Process by Water-splitting in Bipolar Membranes

Manabu SENO Nihon Univ. Dept. of Sci. & Tech.
Kazutoshi IWAMOTO Tokai Univ. Sch. High-Tech.
Shoichiro YOSHIDA Tokyo Univ. Inst. Ind. Sci.

Summary

A bipolar membrane is a composite membrane consisting of an anion-exchange membrane and a cation -exchange membrane in series, and a potential difference higher than a critical one, negative to the cation-selective side and positive to the anion-selective side, causes water-splitting at an intra-membrane interface and flows of H^+ and OH^- ions in opposite directions to one another. It could be estimated that the water-splitting is taken place at a very high rate compared to bulk water. The objective of this study is to elucidate a mechanism of the water-splitting in bipolar membranes.

The method of investigation is as follows;

- 1) Bipolar membranes were prepared and the potential-current curves were measured under various conditions.
- 2) Theoretical analyses on the ion and potential distributions in bipolar membranes gave potential-current curves, which were compared to the observed results.
- 3) From the results of (1) and (2), the mechanism of water-splitting was discussed.

The relationship between potential and current by theoretical analyses confirms that the rate of water-splitting in a bipolar membrane is $10^6 \sim 10^7$ times higher than that of bulk water. It is estimated that the thickness of boundary layer between an anion- and a cation-selective portion is about 0.6nm and a potential gradient over 10^9 V/m is applied to this layer. This result leads to a model in which about three molecules of water are arranged along the high potential gradient in this layer and this orientation of water molecules makes extensively dissociation feasible. The oberved results could be explained by this model.