

9513 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)

吉田章一郎 (東京大学)

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、水素イオンと水酸化物イオンが生成し流出する。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。

水酸化クロム(III)で処理したバイポーラ膜について測定した電位差-電流曲線を図1に示す。未処理のバイポーラ膜との比較より、水酸化クロムは水分裂反応を加速していることが結論された。未処理の膜でも、水分裂の速度は通常の水の解離速度より $10^6 \sim 10^7$ 倍程度加速されていることが実験的に確かめられたが、理論式に基づく解析によると、その加速は主に膜内界面における強い電場によるもので、解離反応を加速する触媒反応が、大きく関与していることはないことが示唆された。一方、水酸化クロム(III)で処理したバイポーラ膜では、水解離反応が 10^3 倍程度加速されていること、その加速は水酸化クロム(III)による触媒作用と考えられることが示唆された。バイポーラ膜内界面の電場が 10^9 V/m程度であることから、水分子が電場方向に配向し解離反応が加速される効果と、膜内界面物質による触媒作用の両方の寄与があるとして計算した結果が図2である。実験結果との一致は良好である。

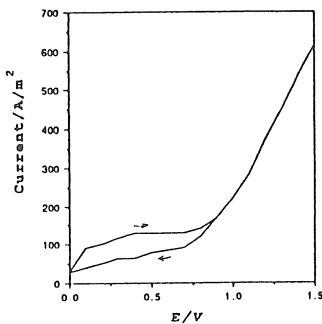


図1 バイポーラ膜の電位差-電流曲線
水酸化クロム(III)で処理。

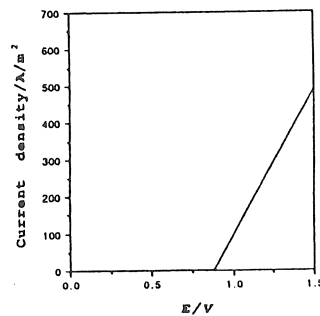


図2 電位差-電流曲線(理論曲線)
反応速度定数が 10^3 倍として計算

9513 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）

吉田章一郎（東京大学）

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、水素イオンと水酸化物イオンが生成し、電流が流れるようになる¹⁻⁵⁾。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、電位分布、電場などに対する知見が必要である。そこで膜内で成り立つポアソンの式、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 測定結果

陽イオン交換膜（ナフィオン117）と陰イオン交換膜（セレミオンAMP）を蒸留水に数時間浸漬した後、気泡が膜内界面に入らないようにはりあわせ、直ちに測定セルにセットして測定した電流－電圧曲線を図1に示す。

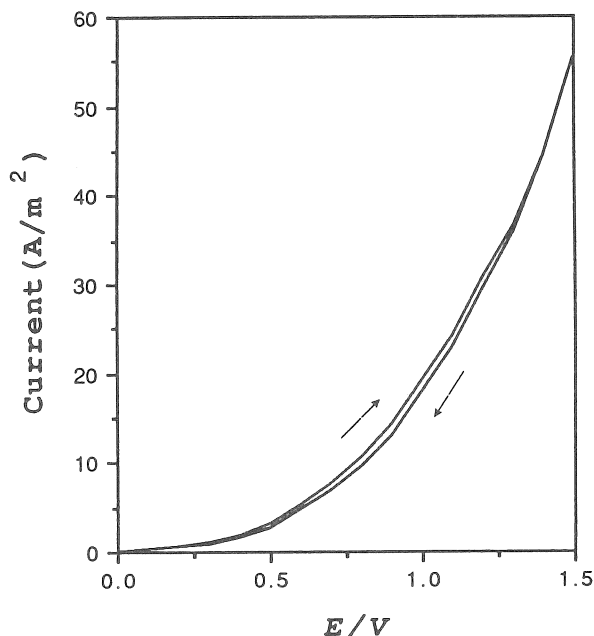


図1 試作バイポーラ膜のサイクリック・ボルタノグラム
陽イオン交換膜（ナフィオン117）と陰イオン交換膜（セレミオンAMP）から作製したバイポーラ膜。掃引速度 10mV/s で測定。

膜のはりあわせ方法として、接着剤を使わずに膜をはりあわせた場合、およびポリビニルアルコール（PVA）水溶液や高分子電解質溶液（ポリアクリル酸、ナフィオン）を接着剤として使用した場合について検討したが、ほとんど電流－電圧曲線への影響は見られなかった。

測定セルを図2に示す。陽イオン交換膜側に $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ のHCl水溶液、陰イオン交換膜側に $1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NaOH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、0～1.5V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）、関数発生器 HB-111（北斗電工）である。

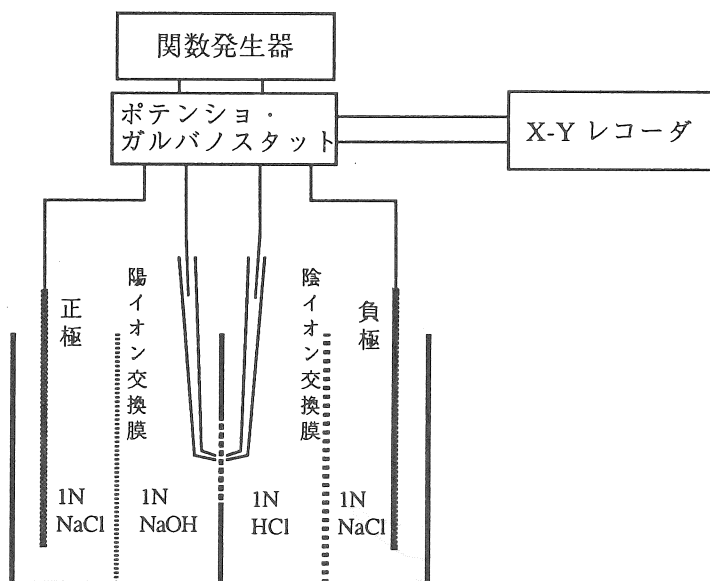


図2 測定セル

水分裂速度は Simon が報告している値⁵⁾の 1/100 程度であり、膜の性能は著しく劣るが、それでも水解離反応速度定数 $k = 2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ を基に計算された値よりは 1.5 V において大体 10^5 倍程度大きい。水分裂速度が大きくなる理由として、陰イオン交換膜のアンモニウムイオンが加水分解を受けて少量のアミンが生成し、このアミンが水の解離反応速度を高める触媒となっている⁷⁾と説明されているが、測定結果はアミンによる触媒効果と矛盾するものではない。バイポーラ膜をはさむ電位差を一定に保ち、流れる電流を測定すると、その値はほぼ一定となる。流れた電気量から予測される各セルの pH 変化は測定値とほぼ一致し、電流は水分裂によるものと結論される。

水分裂の速度が種々の金属水酸化物により加速されることが知られているが、とくに水酸化クロムにより大きな加速効果が得られることが Simon によって報告されている⁹⁾。彼らは陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を加熱した水酸化クロム分散水溶液中で処理し、はりあわせたバイポーラ膜が優れた水分裂性能を示すことを見いだした。彼らの方法に従い作製した水酸化クロム分散液で処理したナフィオン 117 とセレミオン AMP を気泡が入らないようにはりあわせ、直ちに測定した電流-電圧曲線が図 3 である。水酸化クロム処理により、電流値が 10 倍程度大きくなっている。膜のはりあわせ方法は図 1 の場合と同じである。これらの結果から水酸

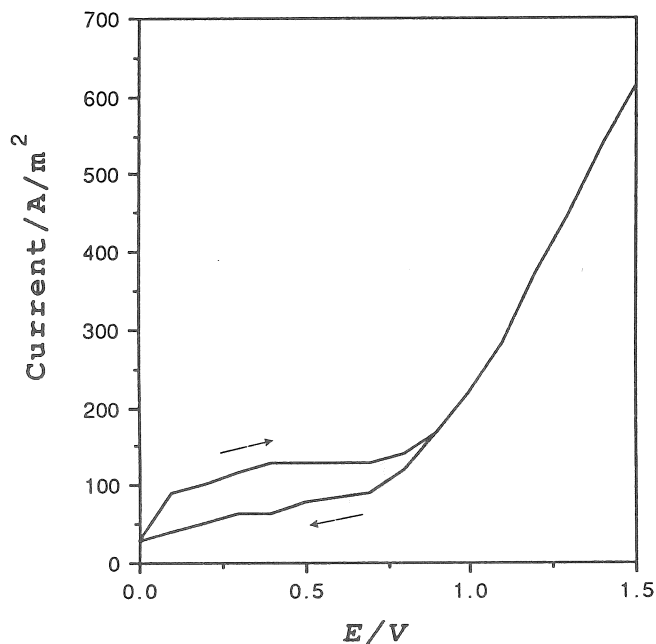


図3 水酸化クロム処理したバイポーラ膜の電流－電圧曲線

化クロムが水分裂を加速することが確認された。水酸化クロムの水分裂の加速のメカニズムを考察する前にバイポーラ膜に関する理論式の導出を行なう。

3.2 理論式の導出

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4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4より $\Delta \phi^{\text{ex}}$ は

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

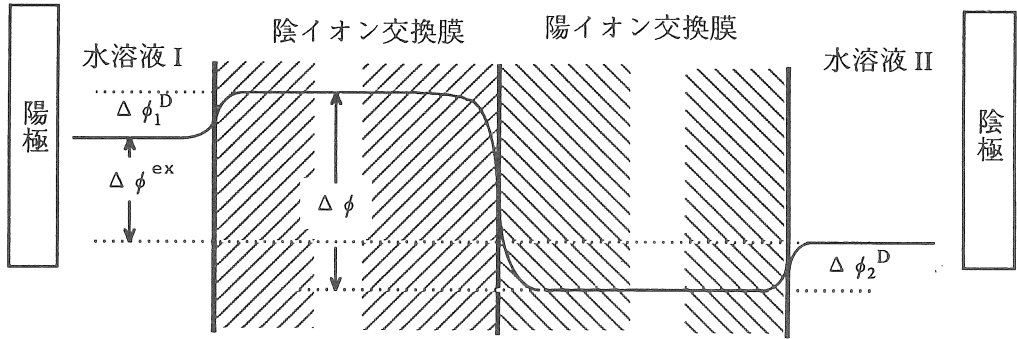


図4 バイポーラ膜の電位分布。 $\Delta\phi^{ex}$ はバイポーラ膜に加えられた電位差、 $\Delta\phi_1^D$ 、 $\Delta\phi_2^D$ はドナン電位、 $\Delta\phi$ は膜内界面の電位差である。電流の流れによる電位降下は示されていない。陽極側は濃度 C_0 (mol m^{-3})の水酸化ナトリウム水溶液(水溶液 I)、陰極側は濃度 C_0 (mol m^{-3})の塩酸水溶液(水溶液 II)とする。

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 $\Delta\phi_E^{ex}$ 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電位分布の方程式を導こう。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。

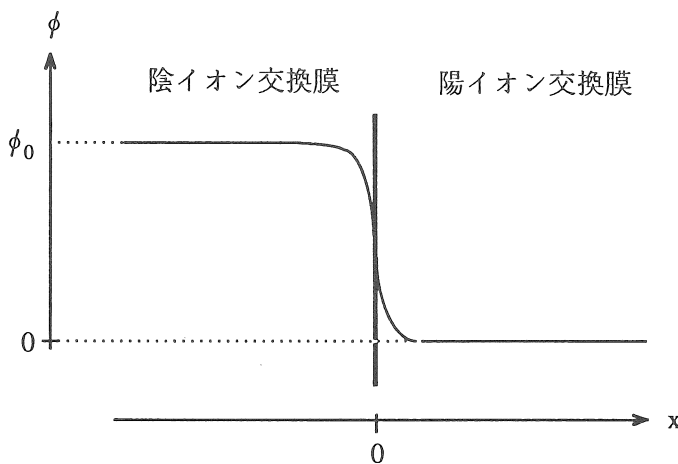


図5 膜内界面における電位分布と方程式を導くにあたり使用する座標系。陽イオン交換膜内部相における電位をゼロとして膜内電位を表す。図1における $\Delta\phi$ が ϕ_0 に等しい。

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5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、陽イオン交換膜内部相の電位をゼロとして電位分布を求めることとする。

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}) とすると、 $x > 0$ で

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

であるから、(4)は

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

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、理論の有用な単純化である。

ネルンストープランクの式より、水素イオンおよび水酸化物イオンに対し

$$\frac{dC_H}{dx} = -\frac{J_H}{D_H} + \frac{FC_H E}{RT} \quad (7)$$

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

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

$$\frac{dJ_H}{dx} = k_1 C_{H_2O} - k_2 C_H C_{OH} \quad (9)$$

$$\frac{dJ_{OH}}{dx} = -k_1 C_{H_2O} + k_2 C_H C_{OH} \quad (10)$$

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

平衡電位 ϕ_{eq} では、 $x > 0$ の領域で

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi FC\phi}{\epsilon} + \frac{8\pi RTC_H^c}{\epsilon}(e^{-F\phi/RT}-1) + \frac{8\pi RTC_{OH}^A}{\epsilon}(e^{-F(\phi_0-\phi)/RT}-e^{-F\phi_0/RT}) \quad (11)$$

$x < 0$ の領域についても同様に

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi FC(\phi_0-\phi)}{\epsilon} + \frac{8\pi RTC_H^c}{\epsilon}(e^{-F\phi/RT}-e^{-F\phi_0/RT}) + \frac{8\pi RTC_{OH}^A}{\epsilon}(e^{-F(\phi_0-\phi)/RT}-1) \quad (12)$$

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、さらに電場およびイオン分布も計算される。ここでは次の値を用いて計算を行った。

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

その結果、膜内界面に形成される拡散二重層の厚さはほぼ 0.6nm であること、電場は大体 $3 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ 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。そこで比誘電率が小さくなると、電場は大きくなり、拡散二重層は薄くなる。また固定イオン濃度が高くなると電場は大きく、拡散二重層の厚さはさらに薄くなることが確かめられた。膜内界面における電場および電位分布の例を図6に示す。

3.3 計算結果と測定結果の比較

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、これを用いて電流値を計算した。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1に示したバイポーラ膜では水解離反応速度が 10^5 倍程度加速されていることから $k_1 = 2.6 \text{ sec}^{-1}$ とおいて計算した結果を図7に示す。電位差 ϕ_0 が平衡電位差 ϕ_{eq} よりわずかに大きく 1.0V になっただけで、電流の飽和の現象 (飽和値は 55 Am^{-2}) が起こることを示している。

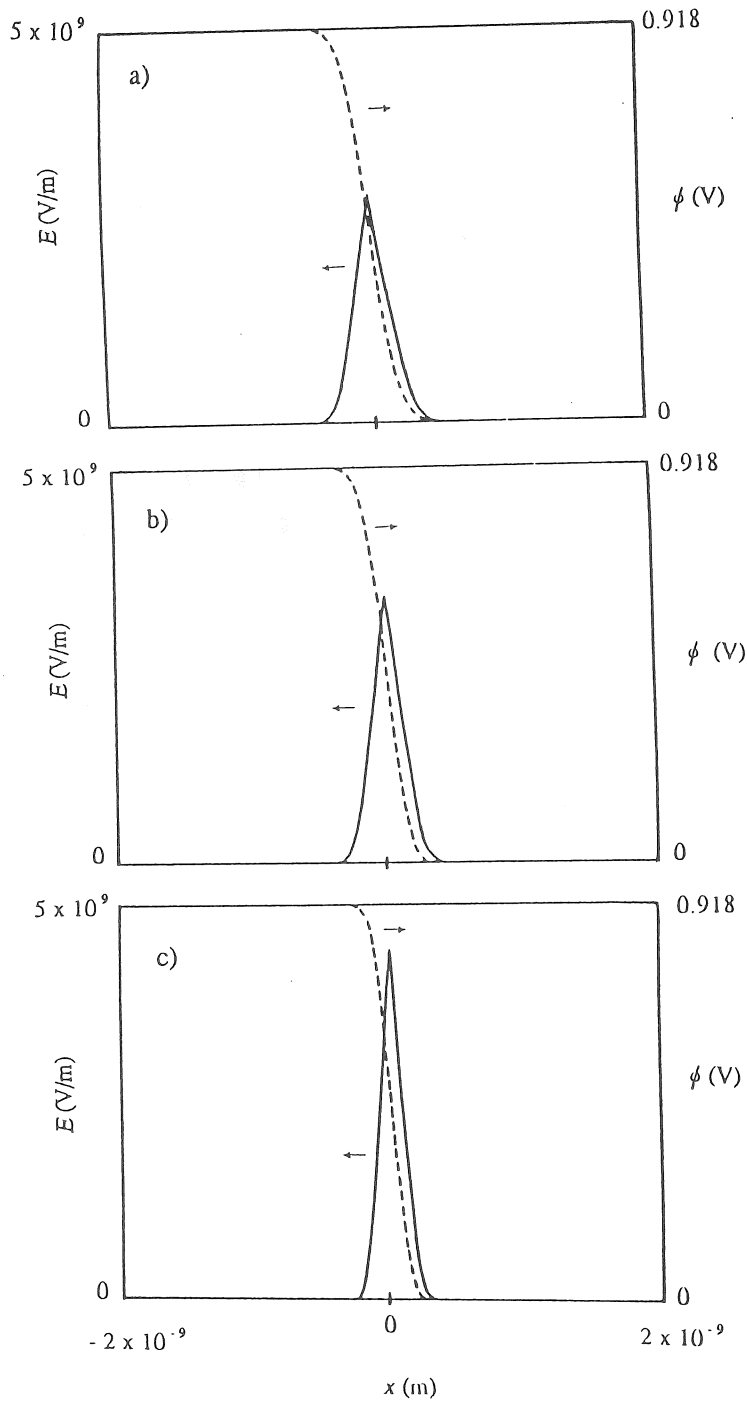


図6 理論式(11)、(12)による電位分布および電場強度

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

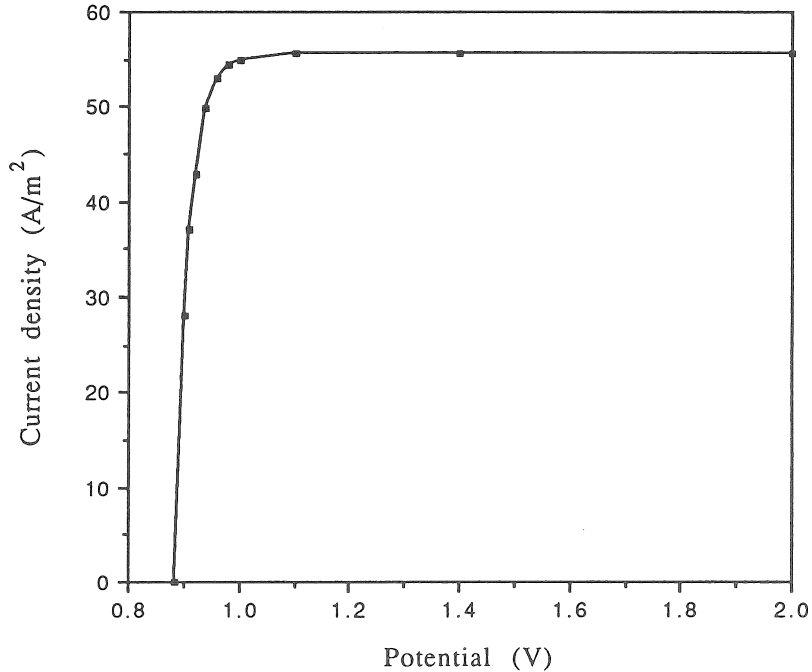


図7 $k_1=2.6 \text{ sec}^{-1}$ として計算した水分裂による電流値。

次に、図1の結果をアミンの触媒作用として説明することができるか検討した。バイポーラ膜における水分裂速度の加速のメカニズムを考える上で、次の三つの場合に分けて考えることができよう。

- 1) 膜内界面における電場の影響はなく、アミンの触媒作用により水分裂速度は大きくなっている。
- 2) アミンの触媒作用はなく、電場により水分裂速度は大きくなっている。
- 3) アミンの触媒作用により水分裂速度は大きくなっており、電場によりさらに加速されている。

はじめに1)の立場から実験結果の説明を試みよう。この場合バイポーラ膜界面におけるアミンによる水解離反応速度の加速が 10^5 倍程度では実験で得られた電流-電圧曲線を説明することはできない。わずかな電圧の上昇で電流値が飽和してしまい、実験結果と食い違うからである。図1の結果を説明するためには少なくとも

10^6 倍程度大きくなっていることが必要である。速度定数 k_1 が大きくなっても図7の形は変わらない。縦軸の数値が大きくなるだけである。改めて得られた計算結果を用い、バイポーラ膜の電気抵抗を考慮して計算した電流－電圧曲線が図8である。膜抵抗は図1から求めたおよそその値として $110 \Omega \text{cm}^2$ を用いた。この値はイオン交換膜の抵抗値としては異常に大きい、バイポーラ膜ではその膜界面における抵抗が大きくなるとみなされる場合が多い。水解離反応の速度定数が膜内界面における電場に依存しなければ、電流－電圧曲線は、図8のように直線関係となり、図1の結果と大きく異なる。したがって1) では実験結果を説明することはできない。実験結果は、水解離反応の速度が電場に依存しており、また大きな膜内界面抵抗は水分解反応速度が遅いためと結論できる。なお、計算には $C=3.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\epsilon_r=60$ を用いた。

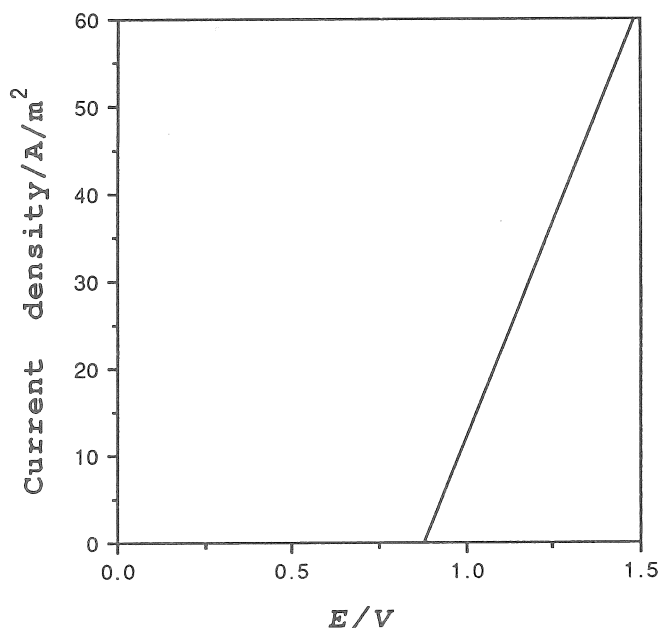


図8 水解離反応速度定数が電場に依存しないと仮定して求めた電流－電圧曲線。アミンの触媒作用により反応速度定数は 10^6 倍大きくなっていると、膜内抵抗を $110 \Omega \text{cm}^2$ とした。

図9に水解離速度定数が電場依存性をもつとして計算した結果を示す。図1は膜内界面の水解離反応が律速過程であることを示唆している、アミンの触媒作用

により反応速度定数は10倍ほど大きくなったと仮定し、計算した結果である。おおむね一致しており、3)の機構が最も適当と思われる。図9の結果は、アミンの触媒作用が無いとする2)の場合も、固定電荷濃度 C に大きな値を代入することにより理論式から導くことができる。しかしながら、水酸化クロム処理した膜について得られた電流-電圧曲線を考慮すると機構として3)が妥当と思われる。

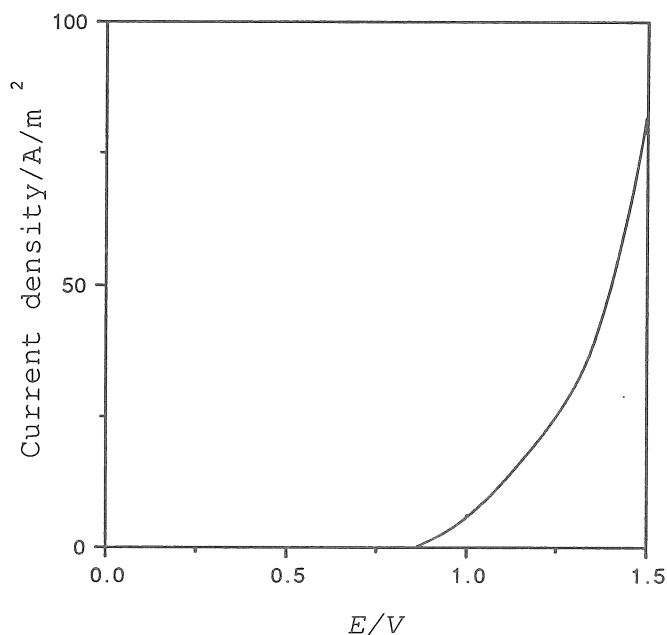


図9 電場による水解離反応速度定数の増大を考慮して計算した電流-電圧曲線。 $C=3.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $\epsilon_r=60$ 。アミンによる水解離反応速度の加速は10倍程度として計算。

図3に水酸化クロム処理したバイポーラ膜についての電流-電圧曲線を示した。水酸化クロム処理により、水分裂速度が10倍程度加速されており、膜の作製法が同じことを考慮すると、水酸化クロムは水解離反応速度を加速する触媒として働いていると考えることができる。図3によると、1 V以上では電流は電圧に対してほぼ直線とみなすことができる。そこで水分裂の速度は十分速く、イオンが膜内を移動する過程が律速となっていると考えることができる。このとき膜の抵抗を求めるとほぼ $12.5 \Omega \text{ cm}^2$ となる。このとき水分裂の速度が大きくなっても、電流-電圧曲線は膜の抵抗で決まることになる。図10に水解離反応速度定数が1000倍大きくなったとして計算した結果を示す。解離反応速度定数がさらに大きくなっても、計算

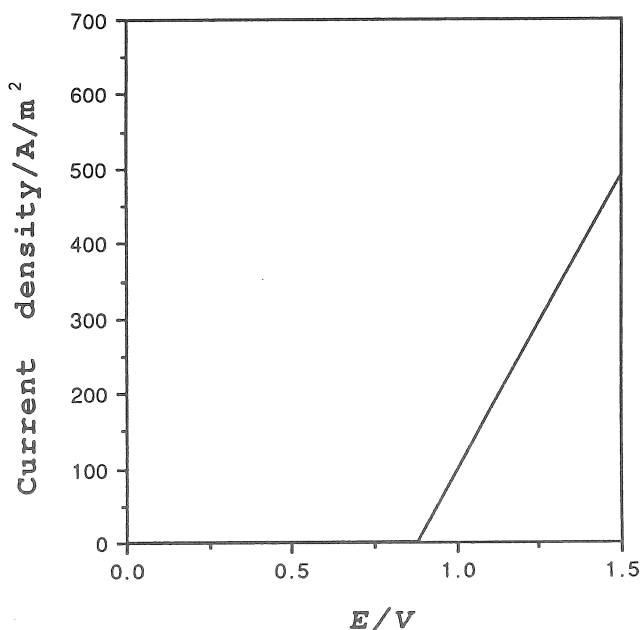


図10 水酸化クロムにより水分解反応速度定数は1000倍大きくなったと仮定した場合の電流－電圧曲線。図3との比較。

結果はほとんど変化しない。これらの結果より、図3のバイポーラ膜の性能を上げるためには膜内界面の抵抗を減じることが必要であると結論できる。

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、そこには $2 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ 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水解離において重要と考え、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を否定できない。

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。そこで、隣接する三個の水分子が直列に同一方向に並んだときに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求めてみた。

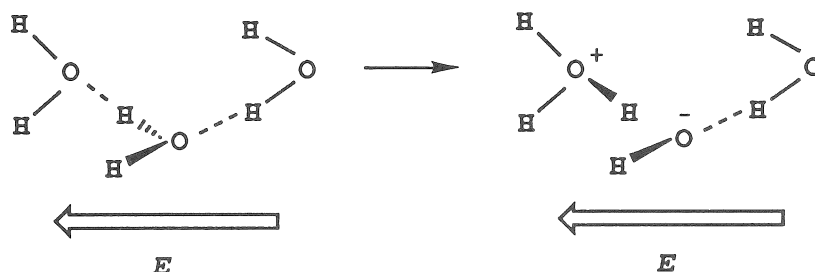


図11 水解離反応機構

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。電場が十分に強くなるとついにはほとんどの分子が電場方向に平行に配列ようになる。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6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ほぼ等しい⁸⁾。これは図11の機構を支持するものと考えられる。

水分子の永久双極子モーメントを μ (C m) で表すと、電場 E (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度は1であるから、その数は $e^{\mu E/kT}$ に比例する。そこで、図11のように3個の水分子が電場と平行になる確率は $e^{3\mu E/kT}$ に比例する。よって、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。

$$k_1 = \kappa k_1^0 e^{3\mu E/kT} \quad (13)$$

$$k_2 = \kappa k_2^0 e^{3\mu E/kT} \quad (14)$$

$\mu = 1.79 \times 10^{-18} \text{ esu cm} = 5.97 \times 10^{-30} \text{ C m}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$ 、 $\epsilon_r = 60$ 、 $C = 3.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ を代入し、式(9)、(10)を計算した結果が図9、10である。測定結果とよく一致することが確かめられる。

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、さらに水酸化クロムによる水解離反応の加速が大きいことを再確認した。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主な原因になると考えたが、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、バイポーラ膜の膜内界面におけるクロムなど重金属水酸化物による加速効果が再確認されたが、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も今後の課題の一つである。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. Manzanara, *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.

Cr (III)-doped anion and cation exchange membranes were pressed in series to make a bipolar membrane, where the current density caused by water splitting in the intra-membrane interface was about 10^3 times larger compared to the case of membrane prepared without Cr (III). This suggests catalytic action of Cr (III) on the water dissociation reaction. On the other hand, it is suggested by theoretical analyses that the potential gradient is over 10^9 V/m, which is sufficiently strong to arrange water molecules in the intra-membrane interface along the potential gradient direction, making the water dissociation feasible. Based on these considerations, a series of theoretical equations were derived and experimental results were analyzed.