

9610 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。本研究では、これまでに膜内のイオン分布、電位分布を理論的に解析し、その結果に基づき、膜内界面での水解離による電流-電圧曲線を与える理論式を導いた。そして、実測曲線を理論曲線と比較することにより、膜内界面での水解離速度が異常に大きくなっていることを確かめ、さらに水解離速度が膜内界面に金属水酸化物が存在することにより加速されることを見いだした。そこで、金属水酸化物の効果をより明確にし、水解離に対する触媒作用のメカニズムを解明することを目的とし、とくに水酸化アルミニウム系の触媒効果について詳細な検討を行った。

研究は次の方法によった。すなわち、金属水酸化物の懸濁溶液で前処理した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-電流曲線を測定することにより、水分裂に対する金属水酸化物の触媒効果を調べた。

水酸化アルミニウムで処理したバイポーラ膜における電流密度は、水酸化アルミニウムを調製するときの塩化アルミニウムと水酸化ナトリウムのモル比に依存し、はじめ水酸化ナトリウムの割合が大きくなるとともに、水分裂の速度は大きくなり、1:1を過ぎた辺りで減少するようになり、1:2.5 辺りで極小となった後、再び大きくなる。Al³⁺に配位した水分子が水の電離を加速すると考え、水酸化アルミニウムにおけるオール化による沈殿の寄与を考慮することにより結果を説明した。この結果は、水解離の加速の程度が金属水酸化物の種類ばかりでなく、その状態によっても影響を受けることを示している。

9610 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⁾。ところがバイポーラ膜の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 倍程度大きく、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} を越える電場が働くので、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可能性が考えられる。この予測を明確にしておくためには、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。本研究では、これまでに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、理論的解析を行ない、その結果を測定結果と対比させることにより、バイポーラ膜における水分裂の機構を解明した。さらに、膜内界面において金属水酸化物が水分裂の触媒として働くことを明かにした⁸⁾。しかし、金属水酸化物による水解離の触媒効果については、なお不明な点が多い。そこで、この効果をさらに究明し、そのメカニズムを明かにするために、とくに水酸化アルミニウム系について詳細な検討を行った。その結果を中心に報告する。

2. 研究方法

(1) 金属塩化物の水溶液にアルカリを加えることにより微粒子状の水酸化物を作り、その懸濁溶液に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を浸漬し沈着させた後、はり

合わせることで、膜内界面に金属水酸化物をもつバイポーラ膜を作製した。このバイポーラ膜を測定セルに装着し、膜を隔てての電位差-電流曲線を測定することにより、金属水酸化物の水解離に対する触媒効果を検討した。

水酸化アルミニウムの場合を例に、バイポーラ膜の作製および電流-電圧曲線測定のプロセスを図1に示す。塩化アルミニウムと水酸化ナトリウムとのモル比を変えながら、種々の組成の水酸化アルミニウムの懸濁溶液を作製した。また、陽イオン交換膜には Nafion 117 (Du Pont)、陰イオン交換膜には Selemion AMF (旭硝子) を用いた。

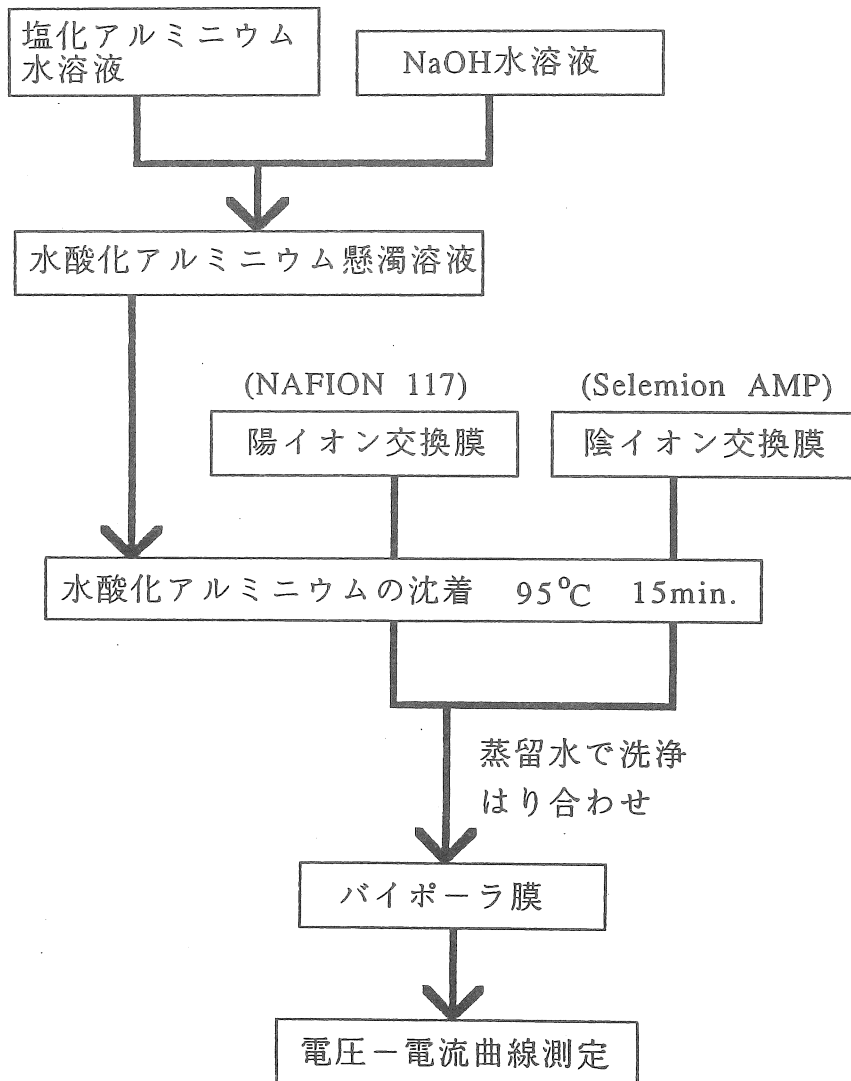


図1 バイポーラ膜の作製

(2) 測定セルを図2に示す。バイポーラ膜に接して測定電極、両側の電極室水溶液に作動電極を入れ、0～1.5 Vの電位差範囲で掃引速度 5mV sec^{-1} として測定した。使用機器はポテンシostat／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。

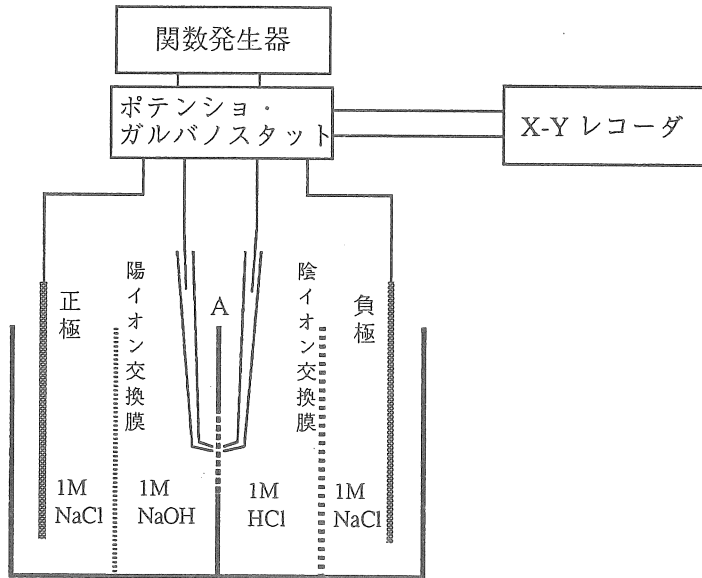


図2 測定セル (Aがバイポーラ膜)

3. 結果

(1) 金属水酸化物による水分裂の加速効果

バイポーラ膜における水分裂の速度が、膜内界面に種々の金属水酸化物が存在することにより加速されることが既に知られており、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⁵⁾。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懸濁水溶液中で処理し、これらをはり合わせて作製し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。彼らの方法に従い水酸化クロム懸濁水溶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合わせてバイポーラ膜を作製し、直ちに測定した電流－電圧曲線が図3である⁶⁾。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。これらの結果から水酸化クロムが水分裂を加速することが確認され、さらに理論計算との比較から、膜内界面の抵抗が電流－電圧曲線を支配しており、膜内界面の抵抗を減じることが重要であることが明らかとされた⁸⁾。

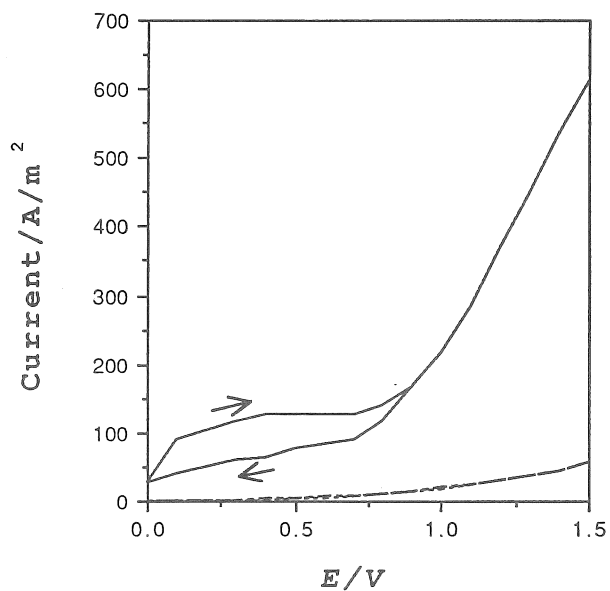


図3 水酸化クロム処理により作製したバイポーラ膜の電流-電圧曲線。
点線は、処理なしで作製したバイポーラ膜の電流-電圧曲線。

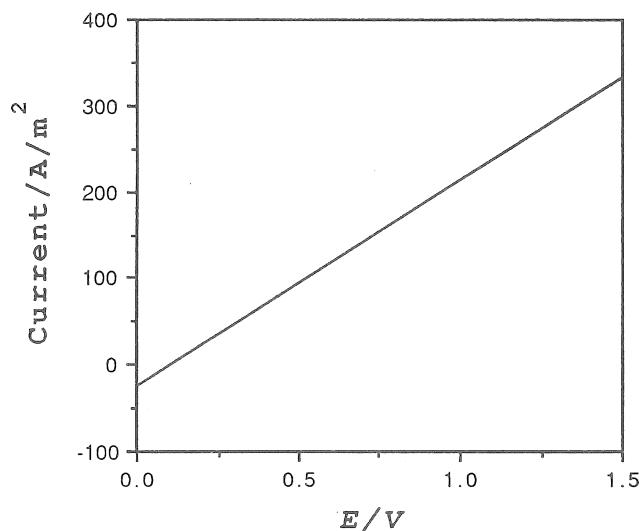


図4 水酸化アルミニウム処理により作製したバイポーラ膜の電流-電圧曲線

(2) 水酸化アルミニウム系の加速効果

水酸化クロム(III)の加速効果が認められたが、そのほかの水酸化物の触媒作用を調べるために、水酸化アルミニウム、水酸化ニッケル、水酸化ロジウム等を沈着させたバイポーラ膜を作製し、それらの膜について電流-電圧曲線の測定を行なった。図4に水酸化アルミニウム処理により作製した膜について測定した結果を示す。なお、この場合、バイポーラ膜の両側を等濃度の1 M NaCl水溶液としているので、水の分裂はほぼ0V辺りから起こっている。したがって、図4の横軸0Vが図3の0.8Vにはほぼ対応する。図3との比較により、水酸化アルミニウムの効果は水酸化クロムほど顕著ではないが、明らかな加速効果がみられる。そこで、このメカニズムを解明する目的で、種々の条件で作られた水酸化アルミニウムによる処理で作製された膜について同様の測定を行った。

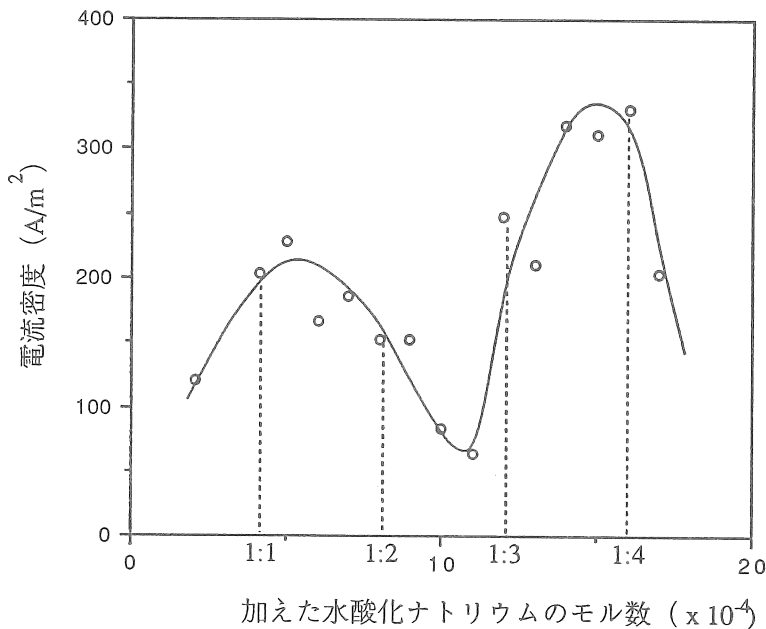


図5 $AlCl_3$ (4.14×10^{-4} mol) に加えた水酸化ナトリウムの量と電流密度の関係

4.14×10^{-4} mol の $AlCl_3$ を含む水溶液に種々の量の NaOH を加え、水酸化アルミニウム懸濁水溶液を調製した。この懸濁溶液に陽および陰イオン交換膜を浸漬し、水酸化アルミニウムを沈着させた後に、はり合わせバイポーラ膜を作製した。これらのバイポーラ膜について電流-電圧曲線を測定し、電位差 1.5V のときの電流値を、調製時に加えた水酸化ナトリウムの量に対してプロットした結果を図5に示す。横軸の 1 : 1、1 : 2 などは水酸化アルミニウム懸濁溶液を調製するために用いた

AlCl_3 と NaOH のモル比である。水酸化ナトリウムの割合が0から大きくなるにつれて、水分裂の速度は大きくなるが、1:1を過ぎた辺りで極大が現われ、さらに水酸化ナトリウムの割合が増大すると電流値は減少するようになる。そして1:2.5の辺りで極小となり、再び増大するようになる。

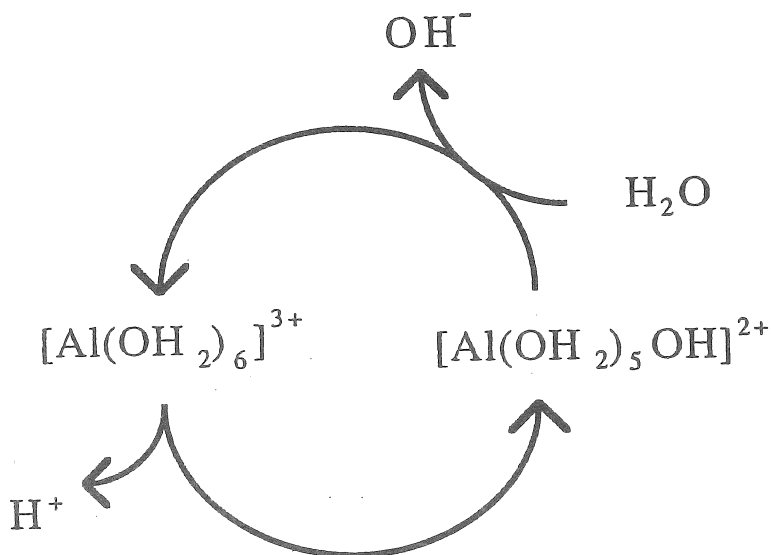


図6 水解離に対する水酸化アルミニウムの触媒作用のメカニズム

水酸化アルミニウムによる水の解離反応を図6のように考えることができる。すなわち、 Al^{3+} に配位した水分子から水素イオンが解離し、残された水酸化物イオンが水分子と交換することにより、水酸化物イオンが放出されることにより、水の電離が促進される。このメカニズムによれば、 Al^{3+} に配位する水分子が多いほど有利であり、 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ がもっとも効果的と考えられるが、このアコ錯イオンは水溶性であり、膜内に固定できない。水酸化ナトリウムを加えていくと、配位水分子の酸解離が起こり、配位水酸化物イオンを生成する。この水酸化物イオンは架橋配位子として働き、逐次的に μ -ヒドロキソ多核錯体を形成するようになる。これがオール化による多核錯体の形成で、これにより金属水酸化物の沈殿を生成するようになる。オール化による生成物は図7に示されるような構造をもつ。図6に示したメカニズムによれば、反応触媒として働くのは両末端の配位水分子である。加える水酸化ナトリウムが多くなるにつれて、オール化により生成する多核錯体は大きくなり、両末端の水分子の割合は減少する。 $\text{Al}/\text{OH}=1/2.5$ のとき、両末端の配位水の量は

最少となり、水の電離反応は最も遅くなると考えられる。これが、図5に現われた極小を説明する。モル比 1:1 における極大は、水酸化アルミニウムの水溶性とオール化により生成する多核錯体における配位水分子の数とのバランスで生じたと考えている。モル比 1:2.5 を越えると再び電流密度が大きくなるが、その理由はまだ明かではないが、アルミニウムは両性金属であることから、アルカリ過剰で異なる錯体が生成し、その触媒作用の寄与によると考えられる。

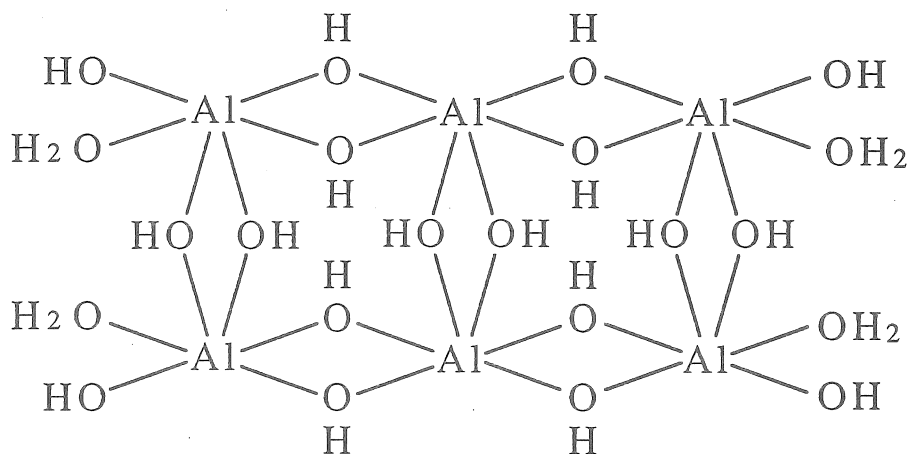


図7 オール化による水酸化アルミニウムの沈殿生成物 (μ -ヒドロキソ多核錯体) の構造

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 (1.79D) をもち、この強い電場のもとでは $\mu E/kT \sim 3$ に達することから、水分子が熱運動に打ち勝って電場方向に配列すると推定される。0.6nm の厚さは水分子の大体 3~4 個分に相当する。

水の解離反応では、水分子が反応に都合がよい空間配置をとり、その配置で解離反応が起こると仮定すると、反応速度はその空間配置の実現確率に比例することになる。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最も加速されると考え、図8に示す機構を提出した⁸⁾。

水分子の双極子構造のため、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

配列するようになる。その電場の強さは $4.5 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ といわれている⁹⁾。これは図8の機構を支持するものである。

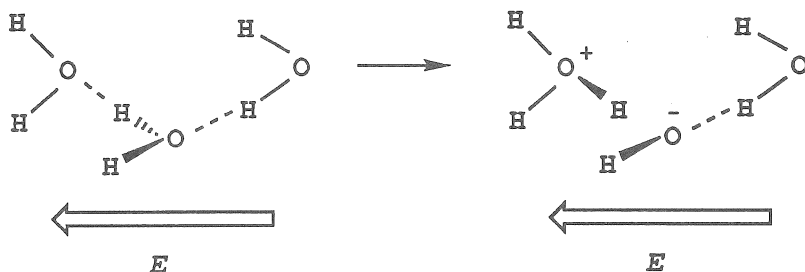


図8 バイポーラ膜の膜内界面における水解離反応機構

水分子の永久双極子モーメントを μ (Cm) 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は、 $W = \mu E \cos \theta$ で表される。電場に平行な分子の縮重度は1であるから、その数は $e^{\mu E/kT}$ に比例するので、図8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。

$$k_1 = \kappa k_1^0 e^{3\mu E/kT} \quad (1)$$

$$k_2 = \kappa k_2^0 e^{3\mu E/kT} \quad (2)$$

これらの式は、強い電場による水解離の加速を示すものであり、実験結果の一部を説明する。しかし、金属水酸化物が存在する場合には、さらに強い加速が起こり、これは式(1)、(2)の κ に対する効果と考えられる。すなわち、金属水酸化物は膜内界面における水解離に対して触媒作用を示すが、その程度は κ によって与えられることになる。

本研究結果は、触媒活性を示す κ の値は金属水酸化物の種類によるばかりでなく、金属水酸化物の状態によっても変化することを示すものであり、触媒機構を解明するために、より広範な条件での検討が必要であることを示唆する。

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⁾。ここで、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が再確認された。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であると考えてきたが、さらに金属水酸化物の存在によって水解離が加速されることが明かに示された。このこと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ができるが、これらの点について、より詳細かつ広範な検討が必要であり、残された課題である。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) 岩元和敏、辻 豪、吉田章一郎、妹尾 学、日本化学会誌、印刷中。
- 9) 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).
- 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. 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 intramembrane interface and flows of H^+ and OH^- ions in directions opposite to one another. It could be estimated that the water splitting takes place at a very high rate compared to the case of bulk water. In this study, we analyzed theoretically ion and potential distribution in a membrane and lead a theoretical equation for current-voltage curves, and confirmed a very high rate of water dissociation at the intramembrane interface, where a very high potential difference is applied. Moreover, the effect of acceleration of water dissociation owing to the existence of metal hydroxide is clearly noticed. The catalytic effect of metal hydroxides is investigated in detail.

The method of investigation is as follows; Bipolar membranes were prepared of pretreated cation and anion exchange membranes in a suspended solution of metal hydroxide, and the catalytic effect is analyzed with the potential-current curves measured under various conditions. Especially, the effect of treatment with aluminum hydroxide is investigated in detail.

The bipolar membrane prepared of pretreated cation and anion exchange membranes in an aluminum hydroxide suspension shows an acceleration effect of water dissociation depending on the preparation conditions, that is, the molar ratio of Al^{3+} and OH^- in the aluminum hydroxide suspension. With an increasing molar ratio of OH^- , the current density increases until the molar ratio of about 1:1 and then decreases to a minimum at the molar ratio of about 1:2.5. Water splitting is supposed to be catalyzed by aquo complexes of Al^{3+} , and the relation of current density vs. molar ratio could be explained by considering the solvation process of aluminum salt.