

## 9611 バイポーラ膜の水分解特性を利用した塩水(海水)からの酸・アルカリ製造の研究

助成研究者：山内 昭(九州大学 理学部)  
 共同研究者：永留 重実(福岡大学 理学部)  
 福本 尚徳(福岡県工業技術センター)

### 1. 研究目的

本研究の目的は海水の有効利用を考え、海水中の塩化ナトリウムを直接分解し酸・アルカリを得る可能性が期待されるバイポーラ膜の水分解機構を基礎的立場から解析することである。本計画ではまず新規なバイポーラ膜を開発し、その膜によって生じる水分解プロセスに関連した膜現象を詳細に調べ、海水からの酸・アルカリ製造システム構築の条件を考察する。

### 2. 研究方法

バイポーラ膜製作用のカチオン交換膜とアニオン交換膜はそれぞれトクヤマ(株)製のNeosepta CL-25TとNeosepta AM-1を用い、その間にポリピロールを重合させることにより2つの膜を接着させ、バイポーラ膜を調製した。

電流-電圧特性及びpH変化は4槽からなる電気透析セルにバイポーラ膜を固定して測定を行った。

### 3. 研究結果と考察

代表的な結果をFig.1とFig.2に示す。Fig.1より明らかなように負の方向に電流を与えたとき水分解によると思われる電流値の急激な増加が見られた。Mafe等によって提出された理論式を適用した結果、通常的水解離速度定数よりも $10^5$ 倍ほど水解離が加速されていることが判った。Fig.2は膜と接した両側水溶液中のpHの時間変化を測定した結果である。これにより実際に膜内で水解離が起きていることが確認された。

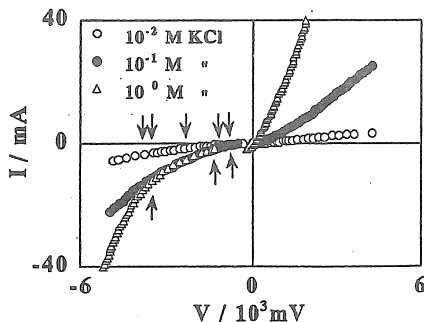


Fig.1. I-V Curve in Electrodialysis Cell with BPM(CL-25T/AM1)

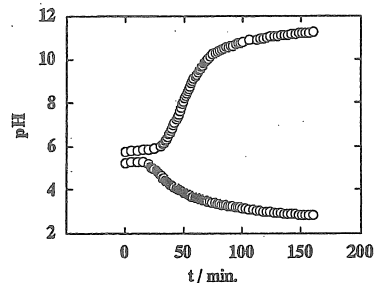


Fig.2. pH change across BPM under 0.5mA. BPM: CL-25T/AM1,  $10^{-2}$ M KCl



## 9611 バイポーラ膜の水分解特性を利用した塩水(海水)からの酸・アルカリ製造の研究

助成研究者：山内 昭(九州大学 理学部)  
共同研究者：永留 重実(福岡大学 理学部)  
福本 尚徳(福岡県工業技術センター)

### 1. 研究目的

膜内に符号の異なる荷電基を合わせ持つ高分子荷電膜はその荷電基の配列状態により様々な特異的膜現象を発現する。そのうちカチオン交換基とアニオン交換基が絶縁層を介して並列に配置したいわゆるモザイク荷電膜はその膜を介して加えられた圧力下で溶媒である水より優先的な塩流束が観測され、海水濃縮(海水淡水化)の可能性が期待される<sup>1-3)</sup>。一方カチオン交換基とアニオン交換基が直列に配置されたバイポーラ膜は直流電圧の正・負により電流の整流作用を示すことが知られていたが<sup>4, 5)</sup>、最近電流が流れない方向にさらに電圧を加えて行くとそのバイポーラ膜内で水分解が起こり、酸・アルカリ製造への利用が期待され、注目されてきた<sup>6-10)</sup>。

歴史的にみると1953年のJudaによるイオン交換膜(高分子荷電膜)製造の報告以来<sup>11)</sup>、この種の荷電膜の性能の追求はカチオン種とアニオン種の区別認識及びその分離に関する研究・開発が主であり、単一のイオン交換基をもったカチオンあるいはアニオン交換膜中のイオン透過の輸率が極めて1に近く、言い換えればカチオン/アニオンの選択性が極めて良好な膜製造が可能となり現在に至っている。この種の荷電膜の膜物性に関する研究は既に数多く報告されてきている<sup>12, 13)</sup>。

これからの荷電膜の新しい応用分野の拡張や更なる性能の改良を目的とした研究としては、膜内に異なる荷電をもち、その膜内荷電構造に起因する膜内イオン透過現象の解析などが今後大変重要な研究課題となり、また基礎的な立場からも大変興味深いものとなると考えられる。これまでに著者等も膜内荷電構造とその膜内イオン輸送現象との相関性に関する若干の研究を報告してきたが<sup>3, 14, 15)</sup>、特にここではカチオン層とアニオン層が直列に結合した構造をもつバイポーラ膜の電気化学的特性に注目することにした<sup>16)</sup>。

本研究の目的は更に海水の有効利用を考え、海水中の塩化ナトリウムを直接分解し酸・アルカリが得られる可能性が期待されるバイポーラ膜の水分解機構を基礎的立場から解析することである。本計画ではまず新規なバイポーラ膜を開発し、その膜によって生じる水分解プロセスに関連した膜現象を詳細に調べ、海水からの酸・アルカリ製造システム構築の条件を考察する。

2. 研究方法

2. 1. 実験資料

2. 1. 1. カチオン及びアニオン交換膜

バイポーラ膜製作用のカチオン交換膜とアニオン交換膜はそれぞれトクヤマ(株)製のNeosepta CL-25TとNeoseptaAM1を用いた。CL-25Tはイオン交換基として強酸性のSO<sub>3</sub>Hを有し、AM1はイオン交換基として強塩基性の第4アンモニウム基を有している。これらの膜の性質をTable 1

Table 1. Characteristics of Anion and Cation Exchange Membrane Used in Preparation of Bipolar Membrane

	Neosepta AM-1	Neosepta CL-25T
Selectivity	Anion Selective	Cation Selective
Thickness (mm)	0.13	0.15
Resistance (Ω · cm <sup>2</sup> )	1.7	2.6
Transport N.	> 0.98	> 0.98
Exchange C. (meq/g · dry M.)	2.0	1.7
Water Content (g · H <sub>2</sub> O/g · dry M.)	0.18*	0.20*

\*These values were measured using Karl Fischer method.

に示す。バイポーラ膜の製作にあたってこれらの膜はあらかじめ蒸留水中に浸し、時々デカンテーションを繰り返し保存したものをを用いた。

2. 1. 2. 試薬

カチオン交換膜とアニオン交換膜を接着させる試薬として片山化学工業(株)の特級ピロールを用い、重合促進剤として同社製の特級塩化第二鉄(六水和物)を用いた。ピロールは大気中で酸化され失活の恐れがあるため、試薬の取り扱いには窒素ガスを充満させたグローブボックス内で行い、試薬ビン中への空気の混入を防いだ。また、実験に用いる電解質として片山化学工業(株)製の特級塩化カリウム及び硫酸ナトリウムを用いた。膜内含水量測定用のカール・フィッシャー滴定試薬はヘキストインダストリー(株)のヒドラナル・コンポジット2を用いた。

2. 1. 3. 膜調整

約3 cm x 3 cm に切ったアニオン交換膜を0.75 M のピロール水溶液に、それより少し小さめに切ったカチオン交換膜を0.175 M の塩化第二鉄水溶液にそれぞれ約12時間攪拌

Neosepta CEM : 0.175M FeCl<sub>3</sub> Soln., 12hrs.  
 Neosepta AEM : 0.75M Pyrrole Soln., 12hrs.  
 Pressing for at least 5 hrs.

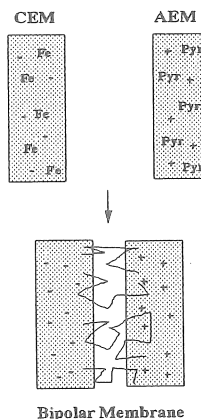


Fig.1. Preparation of Bipolar Membrane

しながら浸し、膜内にピロール及び鉄(III)イオンを浸透させた。なお各溶液の濃度はほぼ飽和濃度であるが、この濃度条件は佐田等の論文を参照して調整した<sup>17, 18)</sup>。またカチオン交換膜を少し小さめにしたのは出来たバイポーラ膜のカチオン交換側とアニオン交換側の区別をするためにこのような操作を行った。溶液中に浸した各膜を取り出し互いに張り合わせてテフロンシートで挟み、アクリル樹脂製のブロックの間に置き両側から強くプレスし、その状態で約8時間放置した。鉄(III)イオンが重合促進剤となり両膜内に根をもつポリピロール鎖がその界面に形成され、それが接着剤として機能しバイポーラ膜が得られた。この膜調整のフローチャートをFig.1に示した。ここで重合反応は5時間以内で十分に終了している

ものと予想される<sup>17, 18)</sup>。得られたバイポーラ膜は塩化カリウム水溶液中に一週間以上浸し鉄イオンをイオン交換させ、また未反応のピロールを膜外に溶出させ除去したものを実験に用いた。

## 2. 2. 装置

### 2. 2. 1. 電流-電圧特性

Fig.2は実験に用いた電気透析セルの模式図を示している。内側の2槽、外側の2槽がそれぞれ9.4 cm<sup>3</sup>、15.7 cm<sup>3</sup>の容積をもつ4槽

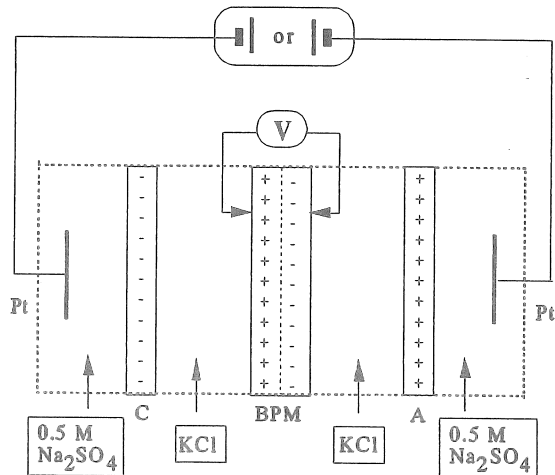


Fig.2. Electro-dialytic Cell with Bipolar Membrane

からなり、その材質にはアクリル樹脂を用いた。セルの中央に溶液の漏れがないように両側から半径1 cmの穴をもつシリコンシートで挟みバイポーラ膜を固定した。またFig.2に示したようにバイポーラ膜の両側溶液槽と両端の電極槽との間にそれぞれカチオン及びアニオン交換膜をバイポーラ膜の場合と同様シリコンシートに挟み固定した。電極には白金電極を用い、それを通して定電流/定電圧発生装置(KIKUSUI ELECTRONICS Co., 101)から電流あるいは電圧を加え、バイポーラ膜を介して生じた電位の計測はその膜の両側溶液中に挿入した塩橋/カロメル電極をデジタル電位差計(TAKEDA RIKEN Co., TR 6655)に接続して行った。

### 2. 2. 2. pH変化

実験には上記と同じ電気透析セルが用いられた。バイポーラ膜を介した両側溶液中のpH変化を知るため、そこにpHガラス電極を挿入しpHメーター(堀場製作所(株)、F-12)によりpH値を求めた。

## 2. 3. 測定

### 2. 3. 1. 電流-電圧特性

4槽からなる電気透析セルの中央にバイポーラ膜、その両側にバイポーラ膜のアニオン交換層側にカチオン交換膜 (Neosepta CL-25T)、カチオン交換層側にアニオン交換膜 (Neosepta AM1) をそれぞれ装着した (Fig.2)。内側の2槽に  $1 \sim 10^{-3}$  Mの塩化カリウム水溶液、外側2槽の電極室に0.5Mの硫酸ナトリウム水溶液をそれぞれ満たし、系の両側から室温で一定の直流電流を通電しそのときのバイポーラ膜を介して生じる電位差を測定した。この硫酸ナトリウムは両電極近傍での電解を出来るだけ緩和するため支持電解質として使用し、その濃度は実験を通して一定に保たれた。

### 2. 3. 2. pH変化

電気透析セル内の各槽中の電解質濃度は上と同じ条件で、適当な電流密度の電流を通電したときのバイポーラ膜の両側溶液中の pH の時間変化を求めた。これよりプロトンあるいは水酸化物イオンの流束を求め、各電流密度における水分解の電流効率を求めた。

### 2. 3. 3. 膜含水率

長時間  $10^{-1}$  M塩化カリウム水溶液に浸しておいたバイポーラ膜を取り出し、表面に付着した水分を拭き取り、その重量を秤量した後、素早く小片に切り刻みカール・フィッシャー水分計 (京都電子 (株)、MKS-1s) の測定用ガラスセル中に入れた。あらかじめ脱水溶剤で満たされたセル中に膜小片を入れて30分間のエイジング後、自動的にカール・フィッシャー試薬を滴定し、その滴定量から膜内含水量を見積もった。比較のため同様な実験をカチオン及びアニオン交換膜についても行った。

## 3. 研究結果と考察

Table 2に合計8種類のカチオン及びアニオン交換膜について試みたバイポーラ膜の結果を示した。いずれもポリピロールを接着剤とし、膜は Neosepta CL-25T, CM1, CM2, CM3 と Neosepta AM1, AM2, AM3, ACS を用いた。このうち2重丸をつけたCL-25T/AM1、CL-25T/ACS、CM1/AM1、CM1/AM3 の組み合わせにおいて良

Table 2. Synthesis of Bipolar Membranes

Cation M. / Anion M.	CL-25T	CM1	CM2	CMS
AM1	◎	◎	×	×
AM2	×	×	×	×
AM3	×	◎	×	×
ACS	◎	×	×	×

好なバイポーラ膜が得られた。他の組み合わせについてはカチオン交換膜とアニオン交換膜の接着がうまく出来なかった。この原因については膜の表面処理の影響あるいは膜骨核の架橋度に起因する膜膨潤度の差違等によることが考えられるが詳細は現在のところ不明である。本実験では主にCL-25T/AM1で作られたバイポーラ膜についての結果を

議論する。Fig.3にバイポーラ膜—電解質溶液系で予想される電流—電圧特性を示した。ここで直流電流を正の方向に与えたとき、溶液中のイオンは膜内へと運ばれ蓄積し電流—電圧関係はオーム則に従った挙動となることが考えられる。一方逆方向、即ち負の直流電流を与えたとき膜内から膜外に出て行くイオンに対応した僅かな電流しか流れずいわゆる整流作用を示す。しかし更に電流を与え続けると、膜内の水分解で生じたプロトンと水酸化物イオンによると思われる電流—電圧挙動が予想される。Fig.3はこの様子を模式的に示したものである<sup>19)</sup>。

Fig.4は実際に得られた電流—電圧の実験結果を示している。ここでは実験装置の項で述べた4槽セルを使い、バイポーラ膜を介した両側槽中には常に等しい濃度の塩化カリウムを置き、その濃度を $10^{-2}$ 、 $10^{-1}$ 、 $1\text{M}$ と変えたときの電流—電圧特性である。調べられた濃度範囲において、Fig.3で予測されたように正電流領域ではほぼオーム則に従うような挙動を示し、一方負電流領域では水分解が生じそれに対応したものと思われる電流—電圧変化が得られた。この結果より水分解の可能性が示唆された。電解質濃度の影響について、正電流領域における勾配は系の電導性を反映するのであ

るが、塩化カリウム濃度の増加とともに増加した。これは膜と接した外部溶液の濃度の増加に伴ってドナン塩が膜内に浸入し、膜内可動イオン濃度増加による膜抵抗の減少の結果と考えられる。負電流側でも水分解に起因すると考えられる電流値は電解質濃度の増加とともに増加した。この濃度依存性もドナン塩が影響していると考えられるが、この現象はそればかりでなくバイポーラ膜内で生じたプロトンと水酸化物イオン濃度にも密接な関係があると思われる。

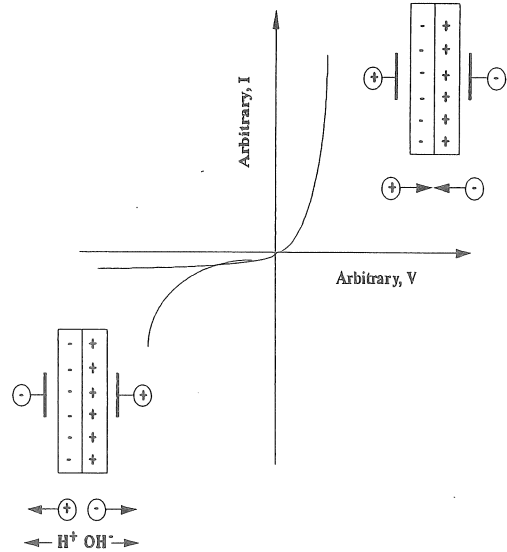


Fig. 3. Schematic Drawing of I - V Curve

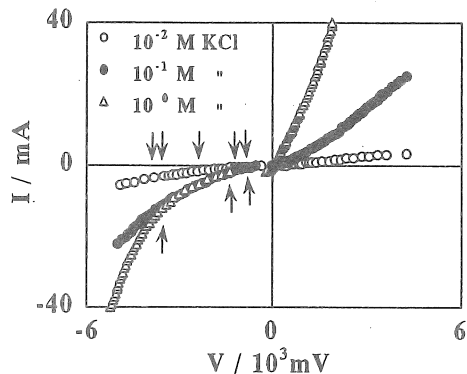


Fig.4. I-V Curve in Electro dialysis Cell with BPM(CL-25T/AM1)

そこで実際に電流を流したときのバイポーラ膜の両側溶液中のpH変化を測定し、その結果からプロトン濃度や流束を求めた。Fig.4の矢印はpH変化の実験が行われた電流値を示している。代表的な例として $10^{-2}$ M、0.5mA通電時のpHの時間変化をFig.5に示した。Fig.5において変化が始まる前のpH値が酸側に偏っているのは窒素ガスによる補正を行わなかったためであるが、実際の濃度計算にはこの領域は非常に低濃度のため影響がないと考えられる。Fig.5から明らかのように、時間とともにバイポーラ膜のカチオン交換層側と接した溶液は酸性となり、アニオン交換層側と接した溶液はアルカリとなっていることが確かめられた。

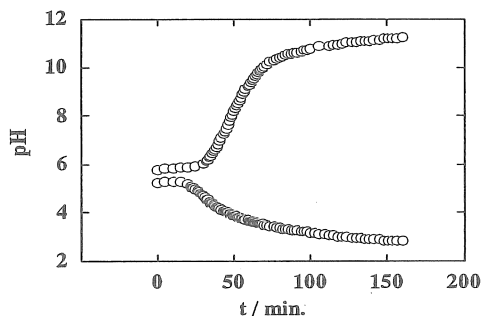


Fig.5. pH change across BPM under 0.5mA. BPM: Cl-25T/AM1,  $10^{-2}$ M KCl

以上の結果について次のような検討を試みた。Mafe等によると電流-電圧曲線を定量的に理解するための理論式としてNemst-Planck式に基づいた次のような式を提出している<sup>10)</sup>。

$$I = \alpha [\exp(V) - 1] - Fk_d C_w \lambda \quad (1)$$

ここでIは系に流れた電流、Vは電圧、 $\alpha$ は膜厚、膜内イオン濃度、イオンの拡散係数等で決まる定数でFはファラデー定数、 $k_d$ は電場を加えたときの膜内で起こる水分解速度定数、 $C_w$ は膜内の水のモル濃度で $\lambda$ は両イオン交換層界面間の厚みである。この式をFig.4の結果に適用するにあたって、もし電流が正方向に与えられる場合は水分解は起こらない。そこで(1)式の右辺第2項中の $k_d$ は零となり、それより $\alpha$ を決めることが出来る。ここで通常の水溶液中の水解離速度定数 $k_d^0$ に対する $k_d$ の比を $A = k_d / k_d^0$ と定義すると、

$$I = \alpha [\exp(V) - 1] - FAk_d^0 C_w \lambda \quad (2)$$

が得られる。この(2)式をFig.4の負方向の電流を与えたときの結果、即ちFig.4中の左側の実験結果に適当な値を代入し適用するとFig.6の結果が

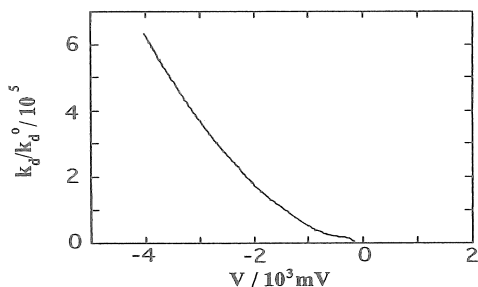


Fig.6. Dependence of  $k_d/k_d^0$  on Voltage, 1 M KCl



得られる。ここで  $k_d^0$  には文献値、 $C_w$  にはカール・フィッシャー法で求めたバイポーラ膜の含水量に基づいた値から計算された膜内の水のモル数が用いられた。 $\lambda$  に関しては文献値を参照し<sup>20)</sup>、 $1 \times 10^{-9}$  mの値を用いた。Fig.6 は外部水溶液の塩化カリウム濃度が1Mのときの結果である。この結果は通常の水溶液中での水解離速度定数の  $10^5$  倍の速度でバイポーラ膜中で水解離が促進されていることを示唆している。このとき両イオン交換層界面間の厚み、 $\lambda$  を  $1 \text{ nm}$  ( $1 \times 10^{-9}$  m) として用いたが、この値はStrathmann等の考察によるとほぼ同程度の値が報告されており<sup>20)</sup> この取り扱いは妥当であろうと思われる。

Fig.4のpHの時間変化の結果であるが、これよりバイポーラ膜と接した両側水溶液中のプロトンと水酸化物イオン濃度の時間変化を求めることが出来る。その代表的例として Fig.4 のアルカリ濃度変化の場合を Fig.7に示した。この結果から判るように水酸化物イオン濃度の時間変化はある誘導時間の後、一定の割合で変化しており、これからバイポーラ膜内の水解離で生じた水酸化物イオンあるいはプロトンが各々の交換層を介して移動する流束をその勾配から有効膜面積を考慮することによって求めることが出来る。このようにして得られた各々の電流値における流束とその電流値との比が電流効率、C.E.となる。この結果を

Fig.8、Fig.9に示した。Fig.8は塩化カリウム水溶液濃度が1Mの系でFig.9はその濃度が  $10^{-2}$  Mのときの結果である。いずれの場合も流す電流値の増加とともに電流効率の増加が見られた。これは通電開始前にバイポーラ膜内に存在するドナン塩の排出が最初に起こるため低電流のときに効率が低下しているものと思われる。塩化カリウム濃度の違いによって流れる電流値が大きく異なっているが、これは電解質濃度が低い場合膜内ばかりでなく系全体としても抵抗が高くなりそのため流れる電流が制限されるものと考えられる。いずれにしてもこの電流効率の外部電解質濃度依存性、電流密度依存性は今後系統的に検討する必要がある、現在その予備実験を行っているところである。

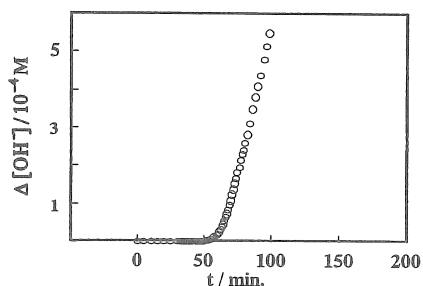


Fig. 7. OH<sup>-</sup> vs. time relation, 0.5 mA  
BPM:CL-25T/AM1, 10<sup>-2</sup> M KCl

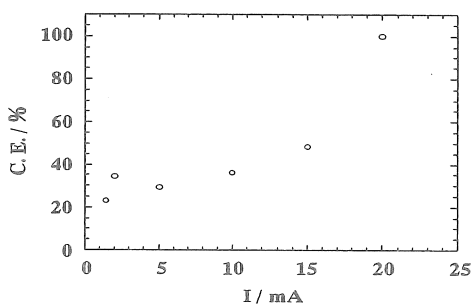


Fig. 8. Current efficiency vs. I  
KCl : 1M

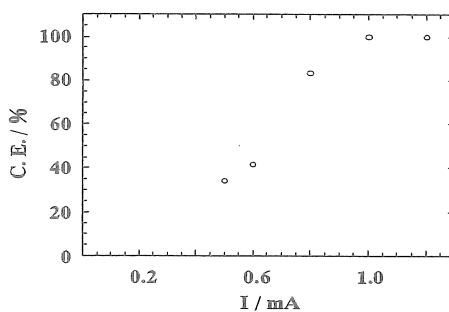


Fig. 9. Current efficiency vs. I  
KCl : 10<sup>-2</sup>M

以上より、市販のカチオン交換膜とアニオン交換膜間にピロールを重合させたポリピロールを接着剤として作成したバイポーラ膜は十分にその水解離の機能を有する膜となりうることを示された。しかし膜によってはその特殊な表面処理によりバイポーラ膜作成に適さない場合もありうることを注意しなければならない。作成したバイポーラ膜の電流-電圧曲線は膜外にイオンが流れ出す方向に直流電流を与えたとき最初整流作用を示すが、更に電流を与え続けると膜内で生じた水分解によってプロトンと水酸化物イオンが電流を運ぶイオンとなることが示された。その定量的な取り扱いから、膜内における水解離速度定数が通常の水中における水解離速度定数の約  $10^5$  倍程度に加速されていることが示された。更に水解離の促進により生じたプロトンと水酸化物イオンの膜外への移動により膜と接する溶液中の pH 変化を直接測定した結果、明らかに pH の変化が認められた。その流束値から電流効率を求めると、その値は電流値依存性及び電解質濃度依存性が認められた。

#### 4. 今後の課題

##### 1. 新規バイポーラ膜の開発

更に水分解効率の良いバイポーラ膜の開発・改良をめざし接着剤として他の電導性高分子による膜面の接着を試みる。

##### 2. 電解質の種類依存性

膜内での水解離促進機構の解明のため、さらに詳しい実験が必要であり、そのため更に電解質イオンの種類と価数依存性を調べる必要がある。

##### 3. 電解質濃度依存性

今回の研究結果は電流効率が膜内ドナン塩濃度と密接な関係にあることを示唆した。そこでこの点を明らかにするため系統的な濃度依存性を調べる必要がある。

##### 4. 電流密度依存性

上述3. の電解質濃度依存性とも関係しているが電流効率は電流密度にも大きく依存している。そこで電流密度依存性も系統的に調べる必要がある。

##### 5. 水解離機構

以上の実験結果に基づき膜内で促進されて生じる水解離機構を解明することが本研究の主目的である。この解明をめざす必要がある。

##### 6. バイポーラ膜を用いた海水淡水化及び海水濃縮

この膜で実際にどの程度の海水の淡水化が可能なのか、またその濃縮が可能なのか、実験室規模で電気透析セルを組立て調べてみる必要がある。

## 5. 文献

- 1) J.N.Weinstein and S.R.Caplan, *Science*, **161**(1968)70.
- 2) Y.Matsusita, H.Chosi, T.Fujimoto and M.Nagasawa, *Macromolecules*, **13**(1980)1053.
- 3) A.Yamauchi and Y.Tanaka, "Effective Membrane Process", R.Paterson(ed.), p179, BHR group Ltd., England(1992).
- 4) S.Ohki, *J.Phys.Soc.Japan*, **20** (1965) 1674.
- 5) K.Shimizu, M.Seno and H.Nozaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **41** (1968) 802.
- 6) R.Simons, *Nature*, **280** (1979) 824.
- 7) F.P.Chlanda, L.T.C.Lee and K.J.Liu, *US Patent*, **4116889** (1978).
- 8) B.Bauer, F.J.Gerner and H.Strathmann, *Desalination*, **68** (1988) 279.
- 9) Y.Yokoyama, A.Tanioka and K.Miyasaka, *J.Memb.Sci.*, **43** (1989) 165.
- 10) P.Ramirez, H.J.Rapp, S.Reichle, H.Strathmann and S.Mafe, *J.Appl.Phys.*, **72** (1992) 259.
- 11) W.Juda and W.A.McRae, *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, 1044(1950).
- 12) Y.Tanaka and M.Seno, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, **82**(1986)2065.
- 13) イオン交換膜の工業的応用 (第2集)、日本海水学会電気透析および膜分離技術研究会編、(1993).
- 14) 山内昭, 日本海水学会誌、**47**(4),227-232(1993).
- 15) 山内昭, 材料科学, **30**(6),287-291(1994).
- 16) 山内昭, 岡部拓也, 篠崎倫洋, 戸上和樹, 日本海水学会誌、**51**(4),213-218(1997).
- 17) T.Sata, *Electrochim.Acta*, **37** (1992) 555.
- 18) T.Sata, S.Ogura and F.Kishimoto, *J.Memb.Sci.*, **84** (1993) 259.
- 19) 谷岡明彦、清水孝二、日本海水学会誌、**47**(1993)230.
- 20) H.Strathmann, J.J.Krol, H.-J.Rapp and G.Eigenberger, *J.Memb.Sci.*, **125**(1997) 123.

## Study on Acid - Base Production Utilizing Water Splitting Properties of Bipolar Membrane

Akira YAMAUCHI, Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kyushu University

Shigemi NAGADOME, Dept. of Chem., Fac. of Sci., Fukuoka University

Naotoku FUKUMOTO, Industrial and Technical Center, Fukuoka Prefecture

### Summary

Bipolar membrane(BPM) inducing effective water splitting should be low resistance and high permselective in each cation and anion layer. The requirements may be satisfied by using commercial cation and anion exchange membranes. In this study, the preparation of BPM was carried out and some membrane characteristics were investigated.

A novel bipolar membrane was prepared by forming polypyrrole from pyrrole monomer in presence of  $\text{Fe}^{3+}$  at the interface between commercial cation and anion exchange membranes. The BPM was fixed at the central portion of electro dialysis cell composed of four compartments. Both compartments in contact with BPM were filled by KCl solutions which have various concentrations from  $10^{-2}$  M to 1 M. Pt electrodes were separated from KCl solution by cation exchange membrane or anion exchange membrane and 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution were inserted into the electrode chambers. On the system prepared thus, first of all, current - voltage curve was measured under constant current supply. As a result, the current - voltage relation indicated Ohmic change against positive current, while the curve gave abrupt change of voltage against negative current. The increased current seemed to be attributed to the proton and hydroxyl ions which were produced inside bipolar membrane. According to the theory by introduced by Mafe et al., the phenomena were interpreted due to the increased rate constant of water dissociation in bipolar membrane.

On the other hand, the water splitting was also verified from pH changes in KCl solution when dc current was supplied through a pair of Pt electrodes from anion exchange layer to cation exchange layer of BPM. When the positive current was applied to the same system, the water splitting did not take place, however. Concentrations of proton or hydroxyl ions calculated from pH values were changed linearly against times and each fluxes were obtained from the slope of the relations. Furthermore, current efficiency was estimated by the ratio of flux to added current. It was noticed that the current efficiency is closely related to donnan salts in bipolar membrane.