

9703 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(2)

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)
 梁 元康 (東国大学 自然科学部)

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・アルカリを得ると同時に海水の淡水化を試みようとするものである。この実現の可能性が期待されるバイポーラ膜を開発し、この膜を組み込んだ電気透析セルによる水分解と脱塩過程の観測を行い、基礎的な立場からの水分解を伴った膜現象の解析を計画した。

2. 研究方法

バイポーラ膜作製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 CM1とNeosepta AM1を用い、その間の接着剤として4種類の伝導性高分子を(ポリピロール、ポリ3-メチルチオフェン、ポリアニリン、ナフィオン)を用い2つの膜を接着させ、目的の膜を調製した。

pH変化及び濃度変化はFig.1に示した5槽からなる電気透析セルの両端に2枚の同じバイポーラ膜を固定し、その内側に陽、陰イオン交換膜を固定して測定を行った。pH変化はpHガラス電極を、塩濃度変化は電極型伝導度セルをそれぞれ適当なセル中に挿入し、その時間変化を求めた。

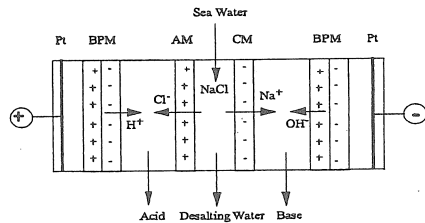


Fig.1. Electrolytic Cell for Concurrent Production of Acid/Base and Desalting Water

3. 研究結果と考察

4種類の膜について明確な電流効率の差は認められなかった。Fig.2 とFig.3 は一定電流密度及び塩濃度での各膜の電

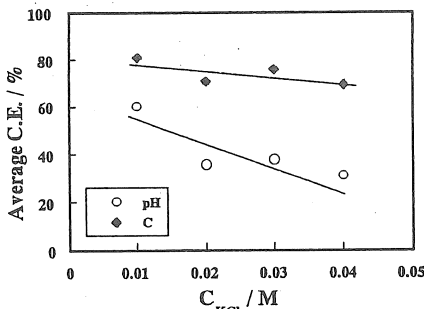


Fig.2 Average C.E. vs. C_{KCl} , I=1mA

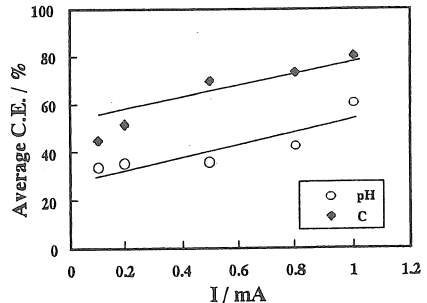


Fig.3 Average C.E. vs. I, C_{KCl} = 0.01M

流効率の平均値を示した。明らかに水分解と脱塩現象が対応した結果を示したがその間に若干の差が見られた。この結果を膜内ドナン塩と関連づけて検討した。

9703 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(2)

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)
 梁 元康 (東国大学 自然科学部)

1. 研究目的

イオン交換膜はJudaらによって1950年にその合成が発表され¹⁾、その後多くの研究者たちによって改良、開発研究が進められてきた。イオン交換膜は海水濃縮による製塩、海水淡水化による造水、廃水処理、食塩電解、食品の脱塩等とその応用分野が拡張されてきた^{2,3)}。

最近これまでのイオン交換膜とは異なった、膜内に正、負両方の電荷を合わせ持つイオン交換膜の研究が注目されてきた。例えば、陽イオン交換層と陰イオン交換層が絶縁層を挟んで並列に配置したモザイク膜や、陽イオン交換層と陰イオン交換層が直列に結合したバイポーラ膜等が次世代の荷電膜として期待されている。モザイク膜はその膜を介して与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、海水淡水化用膜あるいは食品の脱塩用膜としてその実用化が検討されている²⁻⁸⁾。一方バイポーラ膜は逆電位差を加えることで膜内で水分解反応が起こり、 H^+ 、 OH^- が生成することが報告されている⁹⁻¹⁹⁾。ここではこのような特性を持つバイポーラ膜について研究を行う予定であるが、この膜を用いると塩水溶液から酸、アルカリの生成が可能であり、海水濃縮、海水淡水化、また工業排水中の塩の回収などへの応用に加え、同時に酸・アルカリ生成が可能となることが期待される。現在このバイポーラ膜の水分解反応のメカニズムは完全には解明されていないため、多くの研究者たちが様々な研究をおこない、その結果に基づいた議論がなされているところである¹⁹⁻²¹⁾。

当研究室ではこれまで陽イオン交換膜と陰イオン交換膜間の接着剤として、電気伝導性ポリマーであるポリピロールを用いて作製したバイポーラ膜の電気化学的特性について研究をおこなってきた¹⁹⁾。我々のバイポーラ膜設計思想は、各イオン交換層のイオン選択性が高く、十分な力学的強度と低い膜抵抗値を持つ膜を得ることである。本研究ではほぼ理想的なイオン選択性、力学的強度を持つ市販の膜を用い、その接着剤としてポリピロール同様電気伝導性ポリマーであるナフィオン、ポリ3-メチルチオフェン、ポリアニリンを用いた新たな3種類のバイポーラ膜の作製を試みた。そしてその3種類の膜でもポリピロールを用いた膜と同様に酸・アルカリ生成がおこるかどうかを検討する。

また、Fig.1に示したようなバイポーラ膜と陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜を組み込んだ電気透析セルを用いて、酸・アルカリ生成と同時に脱塩も観測されるかどうかを検討する。Fig.1のような膜の配置では陽イオン交換膜と陰イオン交換膜間で囲まれた領域の塩が膜を介して外側へ移動することが期待され、酸・アルカリ生成に加え工業排水中の塩の回収、海水淡水化または硬水の軟水化などの応用も期待される。今回は試みていないが電気透析セル内の膜の配置、種類をかえることでこのように様々な応用が可能となる。

本研究ではこのバイポーラ膜の水分解反応に関する電気化学的特性について実験をおこない、その得られた結果について議論する。

2. 研究方法

2. 1. 実験試料

2. 1. 1. カチオン及びアニオン交換膜

バイポーラ膜作製の用いた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 CM1とNeosepta AM1を用いた。CM1はイオン交換基として強酸性の SO_3H を有し、AM1はイオン交換基として強塩基性の第4級アンモニウム基を有している。この膜の基本的な特性値は既に文献に与えられているのでここでは省略する²²⁾。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

バイポーラ膜作製の接着剤として片山化学工業（株）製特級ピロール、アニリン、3-メチルチオフェン、Aldrich社製のナフィオン溶液を用いた。また、ピロールとアニリンの重合の触媒として片山化学工業（株）製の特級試薬塩化第二鉄を用いた。なおピロールについては空気中で重合し易く活性が低下するため、できるだけ溶液が透明な新しい試薬を使用した。測定に用いた電解質は片山化学工業（株）製の特級試薬塩化カリウムを用い、その水溶液調製には2次蒸留水を用いた。

2. 1. 3. 膜調整

膜作製に使用したAM1とCM1は各々を約3cm×3cmに切り、できたバイポーラ膜の陽イオン交換層と陰イオン交換層が区別できるようにあらかじめAM1の四方の角を切っておいた。0.75Mピロール水溶液もしくは0.32Mアニリン水溶液に16時間浸したAM1と0.175M FeCl_3 に16時間浸したCM1を重ね合わせ、プラスチック製のブロックに挟み強くプレスして1週間以上放置した。このときのピロール、アニリン、塩化第二鉄の濃度条件は佐田等の論文に従い調製した^{23、24)}。ここで Fe^{3+} が重合の際の触媒となりAM1とCM1の界面近傍にポリマー鎖が形成され、それが接着剤となってバイポーラ膜ができるものと

予想される。またナフィオンと3-メチルチオフェンについては触媒を用いず、十分に水分を拭き取ったCM1とAM1の間に直接塗布して重ね合わせ、プラスチック製のブロックに挟み強くプレスして1週間以上放置した。作製したバイポーラ膜はFig.1に示した電気透析セルに装着し、測定溶液を満ちし1日以上放置し、未反応の物質を取り除いた後、溶液を入れ替えて測定を開始した。

2. 2. 装置

実験に用いた5槽からなる電気透析セルをFig.1に示した。各槽の容積は内側3つの槽が9.5cm³、外側2つの槽が16 cm³である。セルの連結部分に溶液が漏れないように半径1cmの穴をあけたシリコンシートで陽イオン交換膜、陰イオン交換膜またはバイポーラ膜を挟み固定した。定電流発生装置としてKIKUSUI ELECTRONICS 社製のDC

VOLTAGE/CURRENT STANDARD MODEL 101を用いてバイポーラ膜による水分解が起る方向に一定電流を流し、該当する槽内のpH変化と溶液抵抗の時間変化を測定した。このときセルの両端の電極には当研究室で作製した銀-塩化銀電極を用いた。

2. 2. 1. pH変化

pHの時間変化はpHガラス電極を電気透析セルの知りたい溶液槽中に挿入して測定した。pH測定は測定機器として堀場製作所(株)製のカスタニー-LAB pHメーター F-12を用いた。pHメーターのキャリブレーションはナカライテスク(株)製の標準緩衝液9.18±0.02(25℃)、6.86±0.02(25℃)、4.01±0.02(25℃)を用いて3点式較正でおこなった。pHの値は25℃で補正された値を用いた。

2. 2. 2. 塩濃度変化

溶液抵抗の時間変化は電極型伝導度計を電気透析セル中の知りたい溶液槽中に挿入し、溶液中での濃度の不均一が生じないようにマグネチックスターラーで攪拌しながら測定した。測定機器としてYOKOGAWA-HEWLETT-PACKARD社製の4261A LCR METERを用いて抵抗値を測定した。抵抗値は温度に敏感であるが膜現象に影響はなく、温度変化による誤差は実験誤差内と考え、この測定は特に恒温操作はせず実験室温度でおこなった。得られた抵抗値はあらかじめ求めておいた抵抗-濃度関係を与える実験式を用いて溶液濃度に変換した。

2. 2. 3. 膜伝導度

膜抵抗測定に用いた伝導度セルをFig.2に示した。これは各々25cm³の容積をもつ2つの

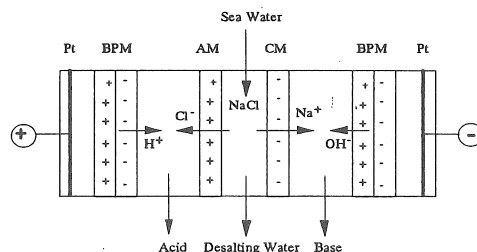


Fig.1. Electrolytic Cell for Concurrent Production of Acid/Base and Desalting Water

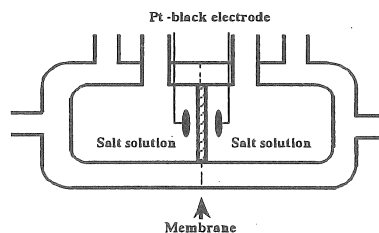


Fig. 2. Conductance Cell

ガラスセルからなり、その周囲は恒温水が通るように2重構造になっている。25°Cの恒温水をそこに流すことによって実験条件を25°C一定とした。このセルの中央にバイポーラ膜を溶液の漏れがないように両側から上述と同じ穴のあいたシリコンシートで挟み固定した。測定ではこの実験にもっとも適当である白金黒電極を用いた。また、系の抵抗値は測定機器として前述のYOKOGAWA-HEWLETT-PACKARD社製の4261A LCR METERを用いて測定した。

2. 3. 測定

Fig.1に示すような5槽からなる電気透析セルの両端に同種のバイポーラ膜を陽イオン交換層が陰極側になるように、その内側の陰極側に陽イオン交換膜Neosepta CM1、陽極側に陰イオン交換膜Neosepta AM1を装着した。そして各セルの中には同じ濃度のKCl溶液を入れ、一日放置した後入れ替えてpHの値がほぼ一定となったことを確認し、一定電流を流して測定を開始した。KCl溶液の濃度は0.01M~1M、電流値は0.1mA~1mAと変化させた。なお溶液抵抗の測定では伝導度計の検出精度に限界があるため、KCl濃度が0.01M~0.05Mの範囲の結果を用いた。同じ実験操作を作製した4種類のバイポーラ膜についておこなった。

2. 3. 1. pH変化

本実験において電気透析セル中のバイポーラ膜と陰イオン交換膜間の溶液のpHは酸生成により低下することが予測され、そのpHの時間変化を測定した。アルカリ生成については、以前の研究で酸生成と対応すると報告されており¹⁹⁾、今回は大気中で酸生成のみ測定した。電流が流れている状態と流れていない状態ではpHの値が異なるため、ここでは電流を止めたとき得られる値を用いた。4種類のバイポーラ膜について得られた結果から水素イオン濃度 $[H^+]$ を算出するために(1)式を用いた。

$$[H^+] = (10^{-pH}) \quad (M) \quad (1)$$

ここで定常状態における $[H^+] \sim t$ プロットの勾配からセルの体積、膜面積を考慮して(2)、(3)式を用いて水素イオンの流束と電流密度を求めた。

$$J_{H^+} = (d[H^+]/dt) \times V_{cell}/S \quad (\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (2)$$

$$I_{H^+} = J_{H^+} \times F \times S \quad (A) \quad (3)$$

ここで V_{cell} は槽の体積で9.5cm³、Sは膜面積 π cm²、Fはファラデー定数である。求めた電流値と実際に流した電流値との比より(4)式を用いて電流効率を求めた。

$$C.E. = (I_{H^+}/I_{real}) \times 100 \quad (\%) \quad (4)$$

2. 3. 2. 塩濃度変化

ここでは陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で囲まれた槽の溶液抵抗 R の時間変化を測定した。比伝導度 r と溶液濃度 C との間にはあらかじめ実験的に決定された、(6)式のような関係が成立する¹⁹⁾。

$$r = 1/R \quad (5)$$

$$C = 1.92 \times 10^{-5} + 0.13 \times r \quad (6)$$

ここで(6)式はキャリブレーションとしてKCl濃度が $5 \times 10^{-2} M$ 、 $8 \times 10^{-2} M$ 、 $1 \times 10^{-1} M$ 、 $0.1 M$ のときの抵抗値より求めた関係式である。この(6)式を用いて得られた濃度を時間に対してプロットし、その勾配からpH変化の場合と同様にして塩の流束、更に電流効率を以下の式より求めた。

$$J_s = (dC/dt) \times V_{\text{cell}}/S \quad (\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (7)$$

$$I_s = J_s \times F \times S \quad (\text{A}) \quad (8)$$

$$\text{C.E.} = (I_s/I_{\text{real}}) \times 100 \quad (\%) \quad (9)$$

2. 3. 3. 膜伝導度

バイポーラ膜をFig.2の伝導度セルに取り付け、両槽を $0.1M \sim 1M$ の等濃度KCl溶液で満たしたときの各濃度での系の抵抗を測定した。ここで膜抵抗は系の抵抗から溶液抵抗を差し引くことによって求めた。

$$R_m = R_{\text{sys}} - R_{\text{sol}} \quad (\Omega \text{cm}^2) \quad (10)$$

ここで R_m は膜抵抗値、 R_{sys} は系の全抵抗値、 R_{sol} は溶液抵抗である。

3. 研究結果と考察

本研究はポリピロール以外の電気伝導性ポリマーでもバイポーラ膜としての機能が得られるかどうかということと、これらの作製されたバイポーラ膜を用いた電気透析セルで酸・アルカリ生成と脱塩(塩排除)が同時に可能かという点にその焦点を絞った。前者は後者について考察を進めることにより自明な結果を得ることとなる。それゆえ後者に関し、その電流効率の電解質濃度依存性と電流密度依存性の結果についての考察をおこなった。また、4種類のバイポーラ膜の膜抵抗の結果についての考察を加えた。

3. 1. pH 変化と塩濃度変化

代表例としてポリピロールを用いて作製したバイポーラ膜での結果を以下に述べる。実験はFig.1の各セルにそれぞれ0.01M~0.1M KCl溶液を入れ0.1mA~1mAの電流を流したときのpHの時間変化を求めた。Fig.3とFig.4は0.01M KCl溶液で1mAの電流を流したときのpH及び水素イオン濃度の時間変化である。Fig.4の水素イオン濃度は(1)式を用いてpHから換算したものである。Fig.3からわかるようにpHの値が時間に対して急激に減少している。これはバイポーラ膜内で水分解がおり水素イオンが生成していることを強く支持する結果である。他の3種類のバイポーラ膜での測定結果からも同様に水素イオンが生成していることが確認された。また、同様の系における溶液抵抗及び濃度の時間変化をそれぞれFig.5、Fig.6に示す。抵抗値が時間の経過とともに増加していることから、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で囲まれた槽から塩が排除されていることがわかった。pH変化と濃度変化の結果はこの系で酸・アルカリ生成と脱塩が同時に進行していることを示すものである。作製した他の3種類の膜についての結果は省略するが、いずれもポリピロールを用いて作製したバイポーラ膜と同じ挙動を示した。

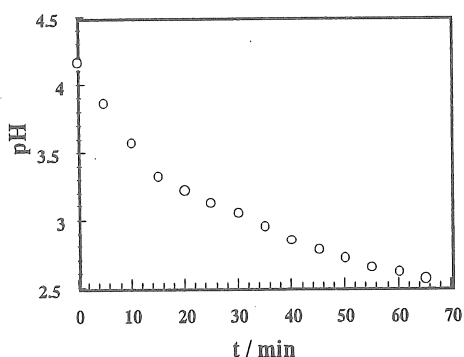


Fig. 3 pH vs. t, Pyrrole, $C_{KCl}=0.01M$, $I=1mA$

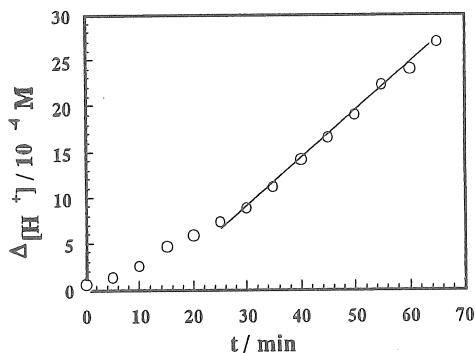


Fig. 4 $\Delta[H^+]$ vs. t, Pyrrole, $C_{KCl}=0.01M$, $I=1mA$

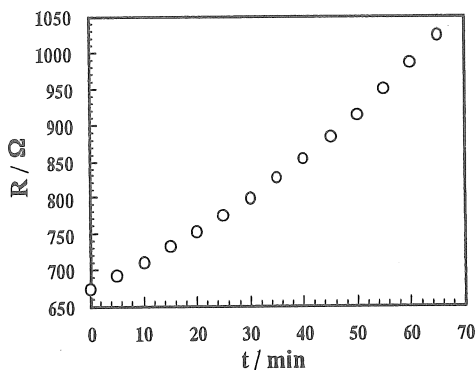


Fig. 5 R vs. t, Pyrrole, $C_{KCl}=0.01M$, $I=1mA$

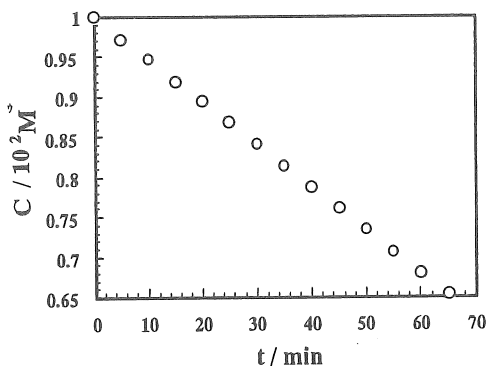


Fig. 6 C vs. t, Pyrrole, $C_{KCl}=0.01M$, $I=1mA$

3. 2. 電流効率

水素イオン濃度変化、塩濃度変化から求めた電流効率の結果をFig.7~Fig.10に示

す。Fig.7とFig.8は水素イオンの濃度変化から求めた電流効率の濃度依存性、電流密度依存性を示す。Fig.9とFig.10は塩濃度変化から求めた電流効率の濃度依存性、電流密度依存性を示す。Fig.7とFig.9は電流値を1mAと一定にしたときの結果である。KCl濃度が高くなるにつれて電流効率は減少した。濃度が高くなるにつれて膜を含めた系全体の伝導性はよくなるが、膜内に入り込んだドナン塩が電流を運ぶため電流効率が低下したと考えられる。Fig.8とFig.10はKCl濃度を0.01Mと一定にしたときの結果である。電流が大きくなるにつれて電流効率は増加した。これは膜内の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下がると思われる。

各膜で電流効率に若干の差はあるが、実験誤差を考えると濃度や電流に対する傾向は4種類の膜についてどれも同じと考えることができる。従って以後の議論をわかりやすくするために各膜についての平均をとることにした。Fig.11は濃度に対する平均の電流効率で、Fig.12は電流に対するものである。このように平均をとると、濃度や電流に対する傾向がより明確となる。さらにこの図から明らかなように、当初の予想に反して2つの実験、pH法と伝導度法による電流効率に違いが生じた。これをドナン塩の影響と考え、これに関して次のような考察を試みた。

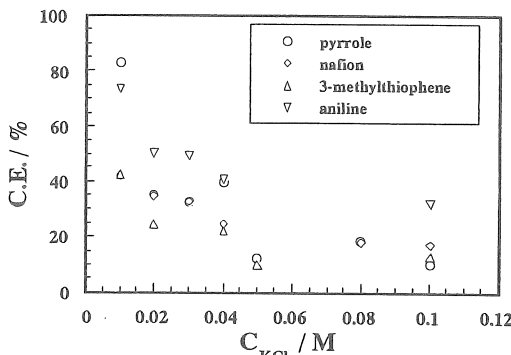


Fig. 7 C.E.(pH) vs. C_{KCl} , $I=1mA$

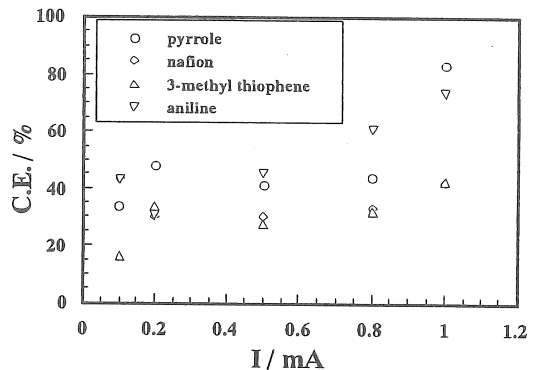


Fig. 8 C.E.(pH) vs. I , $C_{KCl} = 0.01M$

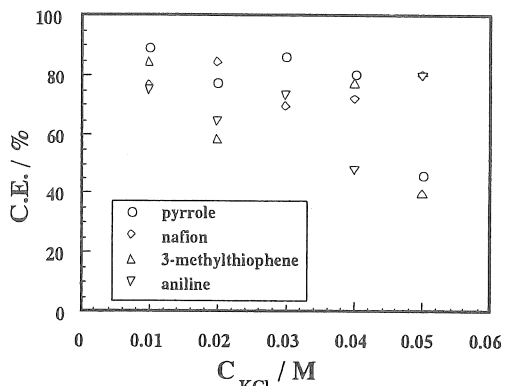


Fig. 9 C.E.(C) vs. C_{KCl} , $I=1mA$

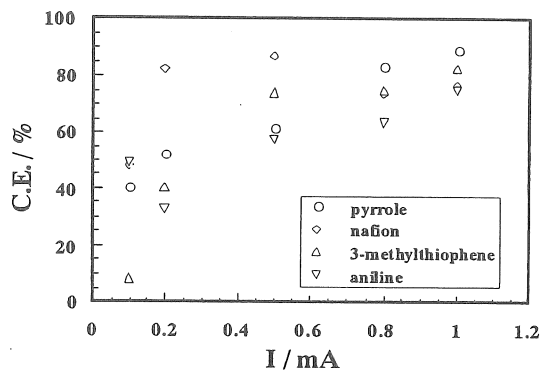


Fig. 10 C.E.(C) vs. I , $C_{KCl} = 0.01M$

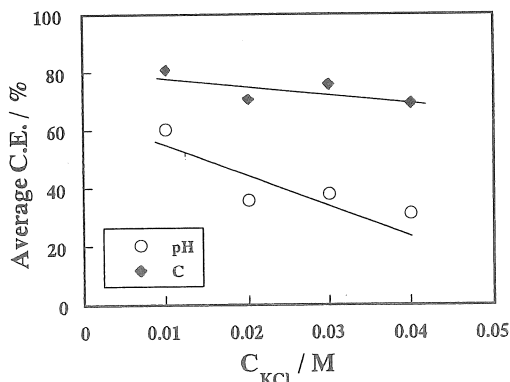


Fig. 11 Average C.E. vs. C_{KCl} , $I=1mA$

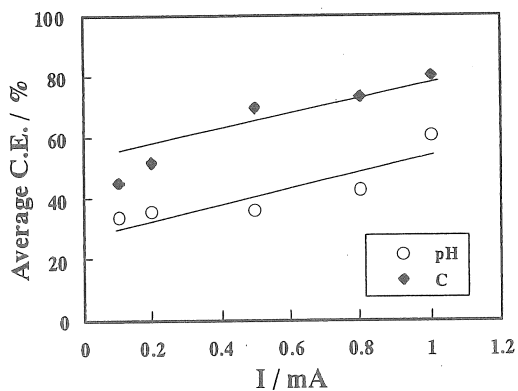


Fig. 12 Average C.E. vs. I , $C_{KCl}=0.01M$

3. 3. ドナン塩の影響

電気透析系に電流を流したときに一般的に生じる物質収支に基づき現在の系で起こると考えられる物質収支の模式図をFig.13に示した²⁾。左半分と右半分は同じ挙動を現すと考えられるので、右半分の陰イオン交換膜とバイポーラ膜で考察することにした。系に電流を流すと負の電荷をもつ塩化物イオンが陰イオン交換膜を通り右の槽へと移動する。このとき電気浸透により水分子もイオンとともに膜を通過する。また右の槽と中間槽の間に濃度差が生じその濃度勾配によりKClが中間槽側へ拡散浸透すると考えられる。このように実際

には塩化物イオンの他に水分子やKClの移動も含めた中間槽での溶液抵抗を測定しているので、濃度変化から求めた電流効率は定常状態の条件下で100%にはならない。また、塩の流束がバイポーラ膜の水素イオンの流束とドナン塩として膜内に入り込んでいたカリウムイオンの流束の和と対応している

と考えると、塩の濃度変化より求めた電流効率から水素イオンの濃度変化より求めた電流効率を差し引いたものがドナン塩の移動に費やされた電流となる。Fig.14にこのようにして求めたドナン塩の電流効率をKCl濃度に対して示す。この図から溶液濃度が高くなるにつれて膜内に入り込むドナン塩の量が増加していることがわかる。またドナン塩の量は

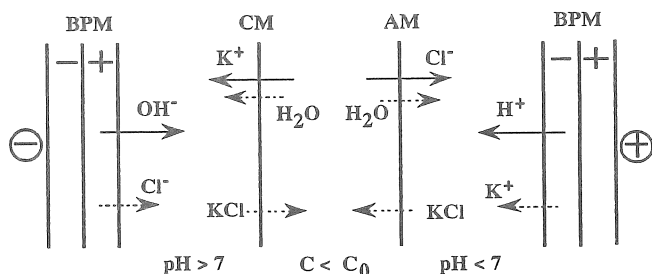


Fig. 13 Diagram of Electrodialytic Cell

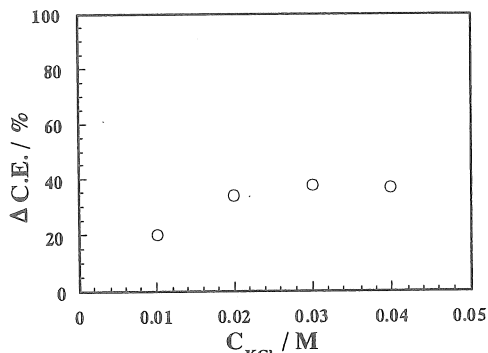


Fig. 14 $\Delta C.E.$ vs. C_{KCl} , $I=1mA$

KCl濃度に対しては依存性を示すが、電流密度には影響されない。このことはFig.10のpH法による勾配と電導度法による勾配の傾きが異なるのに対して、Fig.9では2つの勾配がほぼ等しくなっていることから示唆される。このようにドナン塩の影響を考慮すると、現在の実験結果は酸、アルカリ生成と脱塩が同時に進行していることが明らかであることを示している。

3. 4. 膜伝導度

各KCl濃度で膜の電気抵抗Rを測定した結果をTable 1に示す。得られた各濃度での膜抵抗をKCl濃度C=0に補外してこれをドナン塩の影響がないときの膜抵抗とした。この結果によると陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の電気抵抗の和が約 $3.3 \Omega \text{ cm}^2$ なので、膜内の電気伝導性ポリマーの抵抗値が得られた膜抵抗の大部分を占めている。したがってバイポーラ膜の抵抗は、電気伝導性ポリマーの種類に依存すると考えられる。

R. Simon、H. Strathmann等によるバイポーラ膜の取り扱いでは^{12、14}、バイポーラ膜の陽イオン交換層と陰イオン交換層の間にはTransition regionと呼ばれる可動イオンが存在しない中間層があり、その中間層に電場が印加されることによってその近傍で水分解反応が生じると仮定している。ここではこの仮定に基づき、また陽イオン交換膜と陰イオン交換膜間の接着剤として電気伝導性ポリマーを使用しているので、このポリマー層を中間層として考えることにした。

陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が電気伝導性ポリマーによって理想的に貼り合わさっているとすると、得られた膜抵抗は次のような関係で与えられる。

$$R = R_c + R_A + R_r \quad (\Omega \text{ cm}^2) \quad (11)$$

ここで R_c は陽イオン交換膜の電気抵抗値、 R_A は陰イオン交換膜の電気抵抗値、 R_r はTransition regionの電気抵抗値である。また、抵抗値と層の厚みの間には(12)式のような関係が成立している^{14、21}。

$$R_r = 2\lambda / \kappa_r \quad (12)$$

$$\kappa_r = F \sum z_j^2 \cdot c_{jr} \cdot u_{jr} \quad (13)$$

ここで 2λ はTransition regionの厚み、 κ_r は比伝導度、 z_j はイオンの価数、 c_{jr} はイオンの濃度、 u_{jr} はイオンの移動度である。このときTransition regionのイオンは水の解離からの H^+ 、 OH^- イオンしか存在しないと仮定すると(12)、(13)式は(14)式のように書き換えられる。

$$2\lambda = R_{tr} F[(c_{H^+} u_{H^+}) + (c_{OH^-} u_{OH^-})] \quad (14)$$

ここで $F=96500\text{C/mol}$ 、水分解反応が促進されていないとすると通常水中のイオン濃度は $c_{H^+} = c_{OH^-} = 1 \times 10^{-7} \text{mol cm}^{-3}$ でありイオン移動度は $u_{H^+} = 3.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $u_{OH^-} = 2.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であるのでこれらの値を(14)式に代入すると 2λ を求めることができる。

上の考察により得られた値をTable 2に示した。この値は、用いた電気伝導性ポリマーの予想される大きさにほぼ対応しているかと思われる。またその中間層の厚みとしても妥当な値ではないかと思われる。この結果は用いた電気伝導性ポリマーの種類に依存していることを示している。しかしながら3. 2. で示したように電流効率の濃度依存性、電流密度依存性はともに膜の種類には依らずほぼ同じであったという結果とは異なった結果となった。この原因は現在のところはっきりとしないが、Transition regionの厚みはバイポーラ膜の水分解反応に重大な影響は与えないことが示唆される。H.Strathmann等によるとバイポーラ膜の水分解反応は中間層内ではなく、荷電層と中間層の界面でおこるといわれており、確かではないが、特に陰イオン交換層と中間層の界面でおこっているのではないかとされている。それは、陰イオン交換層のイオン交換基の4級アンモニウム基が水分解の触媒的な作用をすると考えられるからである。本研究で得られた結果はこの説を支持していると思われる²¹⁾。

Table 2 Thickness of Transition Region (nm)

Pyrrole	Nafion	3-Methylthiophene	Aniline
14	17	28	48

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可能性を検討する。

2. 理論的考察

本研究結果は電解質の濃度依存性、電流密度依存性を示した。この結果に基づき膜内界面での水分解の反応速度を理論的な立場から検討し、水解離機構を満足に説明する理論式を得る必要がある。

3. 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、また酸・アルカリ生成がどの程度可能なのか、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) W.Juda and W.A.McRae, *J.Am.Chem.Soc.*, **72** (1950) 1044.
- 2) 膜処理技術大系 (基礎・製品編) 上巻、中垣正幸 (監修) (1991).
- 3) 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).
- 4) J.N.Weinstein and S.R.Caplan, *Science*, **161**(1968)70.
- 5) Y.Matsusita, H.Chosi, T.Fujimoto and M.Nagasawa, *Macromolecules*, **13** (1980)1053.
- 6) A.Yamauchi and Y.Tanaka, "Effective Membrane Process", R.Paterson(ed.), p179, BHR group Ltd., England(1992).
- 7) 山内昭, 日本海水学会誌、**47(4)** (1993) 227.
- 8) 山内昭, 材料科学, **30(6)** (1994) 287.
- 9) S.Ohki, *J.Phys.Soc.Japan*, **20** (1965) 1674.
- 10) K.Shimizu, M.Seno and H.Nozaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **41** (1968) 802.
- 11) R.Simons, *Nature*, **280** (1979) 824.
- 12) R. Simons and G. Khanarian, *J. membrane Biol.*, **11**, 38 (1978).
- 13) F.P.Chlanda, L.T.C.Lee and K.J.Liu, *US Patent*, **4116889** (1978).
- 14) B.Bauer, F.J.Gerner and H.Strathmann, *Desalination*, **68** (1988) 279.
- 15) Y.Yokoyama, A.Tanioka and K.Miyasaka, *J.Memb.Sci.*, **43** (1989) 165.
- 16) P.Ramirez, H.J.Rapp, S.Reichle, H.Strathmann and S.Mafe, *J.Appl.Phys.*, **72** (1992) 259.
- 17) Y.Tanaka and M.Seno, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, **82**(1986)2065.
- 18) H. Strathmann, B. Bauer, and H. J. Rapp, *chemtech* 17 (1993)
- 19) 山内昭, 岡部拓也, 篠崎倫洋, 戸上和樹, 日本海水学会誌、**51(4)** (1997) 213.
- 20) 谷岡明彦、清水孝二、日本海水学会誌、**47**(1993)230.
- 21) H.Strathmann, J.J.Krol, H.-J.Rapp and G.Eigenberger, *J.Memb.Sci.*, **125** (1997) 123.
- 22) A.Yamauchi, Y.Hirata and M.Shinoda, *Desalination*, **80** (1991) 61.
- 23) T.Sata, *Electrochim.Acta*, **37** (1992) 555.
- 24) T.Sata, S.Ogura and F.Kishimoto, *J.Memb.Sci.*, **84** (1993) 259.

Study on Acid - Base Production Utilizing Water Splitting Properties of Bipolar Membrane(2)

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

Wong-Kang Yang, Dept of Natural Sci., Dong-guk University

Summary

Based on our concept making the bipolar membrane(BPM) described in preceding report³⁾, 4 different BPMs were prepared. In the present cases, pyrrole, 3-methylthiophene, aniline and Nafion solution were employed as the adhesion agents between cation and anion exchange membranes. Two identical BPMs prepared were inserted to the electrolysytic cell composed of 5-chambers together with cation and anion exchange membranes as indicated in Fig.1.

In this study, a concurrent observation of acid/base production and desalting from salt solution was mainly aimed in the electrolysytic cell system described above. On the observation of water splitting phenomena, pH glass electrode was inserted into one of the compartments in the cell and pH changes were measured against time under various currents. The desalting phenomena in the compartment surrounded by cation and anion exchange membranes was examined through the solution resistance change under the same current conditions as pH change. The experimental conditions on salt concentration and current about 4 different BPMs examined were 0.01 M ~ 1M KCl concentrations and 0.1mA ~ 1mA currents.

For comparison, the obtained results were expressed by current efficiencies in all the BPMs examined. 4 different BPMs showed almost the similar tendencies with respect to the water splitting and desalting phenomena within experimental errors and the average results were given in Figs. 8 and 9. The result indicated that the electrolysytic cell system involving BPMs and the conventional ion exchange membranes possibly can produce acid/base and at the same time the salts can be excluded from the salt solution. The present study led to the possibility for concurrent production of acid/base and fresh water from sea water. However, a definite difference appeared between the current efficiencies of water splitting and desalting. This was interpreted with taking account of Donnan salt effect.

In addition to the pH change and the concentration change, the membrane resistances were measured about 4 different BPMs and the thickness of interface layers of BPMs were deduced according to H.Strathmann's study. The layers indicated approximately the values between 15 ~ 50 nm.