イオン交換膜の電気特性

正 員 辻 良 夫 (住友電工)
非会員 多 田 紘 二 (住友電工)

1. ま え が き

近年、イオン交換膜の性能が改善され、応用分野も次第に広がってきた。筆者らは電子線による高分子の架橋やグラフト重合を利用して、陰・陽イオン交換膜を開発した⁽¹⁾。このイオン交換膜は、エチレンプロピレンゴム (EPR) に、陰イオン交換膜の場合はジビニルピリジンを、陽イオン交換膜の場合はスチレンとジビニルベンゼンを放射線グラフト重合させ、前者はヨウ化メチル処理、後者は硫酸処理したものである。開発されたイオン交換膜は膜抵抗約 $10\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、輸率約 0.9 の性能を有し、膜の厚さは $0.5\sim 1.0\text{mm}$ 、面積 1m^2 を標準としている。

イオン交換膜は新しい分野であり、各社独自の方法で製作しているので材料、製法、形状 (厚さ、補強材など) は多種多様であるので、電気特性もそれぞれかなり異なっていると考えられる。

筆者らは、自ら開発したイオン交換膜を使用した電気透析によって、水道水、または井戸水 ($10^3\sim 10^4\Omega\cdot\text{cm}$) から純水 (約 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$) を製造する装置を開発した。実用的な電気透析装置においてイオン交換膜には次のような特性が必要である。

- (1) 電流密度が大きくとれること
- (2) 膜抵抗が小さく電圧降下が小さいこと
- (3) 輸率が大きいこと
- (4) 膜内部にスケールが沈積しないこと
- (5) 機械的強度が強く化学的に安定なこと

電気透析装置の設計にあたっては、可能な限りコンパクトにして造水能力を大きくすることが経済性をたかめるために必要である。印加電圧を増加すると電流密度も増加するが、このときの電圧-電流特性が限界電流の設定、電源の設計にあたって非常に重要であ

る。また、この特性を解明することはイオン交換膜の改良のためには、一層必要なことである。

このため、陰・陽イオン交換膜それぞれ単体の電圧-電流特性を温度をパラメータとして測定し、幾つかの仮定を設けることによってイオン交換基密度を推定し、化学的方法により測定したものと比較した。次に陰・陽イオン交換膜を接合して素子を作り、pn 接合理論に対応して定数を求め、その電気化学的意味を検討した。

2. イオン交換膜の電気特性

〈2・1〉 電圧電流特性 イオン交換膜の電気伝導はイオン伝導で、格子状に波頭が分布したポテンシャル波の上をイオンが転がっていくモデルが考えられる。このときの電流 I は次式で示される⁽²⁾。

$$I = A \exp(-\varepsilon_j/kT) \{ \exp(aeE/2kT) - \exp(-aeE/2kT) \} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 ε_j : ポテンシャル波の高さ、 a : 波頭間距離、 e : 電子電荷、 E : 電界強度、 T : 絶対温度、 k : ボルツマン定数、 A : 比例定数である。

(1) 式より近似的に $aeE \gg 2kT$ のときは

$$I = A \exp(-\varepsilon_j/kT) \exp(aeE/2kT) \dots\dots\dots (2)$$

となり、 $aeE \ll 2kT$ のときは

$$I = A \exp(-\varepsilon_j/kT) \frac{aeE}{kT} \dots\dots\dots (3)$$

となる。この研究では実験結果より a, ε_j を求め、それらを評価した。

〈2・2〉 イオン交換膜接合素子の整流特性 陰・陽イオン交換膜を接合した素子系については、Lovreće 氏ら⁽³⁾⁽⁴⁾、妹尾氏ら⁽⁵⁾、押田氏ら⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾ による研究があり、向坊氏ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は、これを総括的に解説している。妹尾氏ら⁽¹¹⁾は、この系が整流作用を示すことを半導体の pn 接合理論に対応させて次式を導いている。

$$I = e \left(\frac{D_p p_n}{L_n} + \frac{D_n n_p}{L_p} \right) \exp \left(\frac{-AE}{kT} \right)$$

Electrical Properties of Ion Exchange Membranes. By Yoshio Tsuji, Member & Koji Tada, Non-member (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

辻 良夫: 正員, 住友電気工業株式会社
多田 紘二: 非会員, 住友電気工業株式会社

$$\times \left\{ \exp \left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right\}$$

$$= I_a \exp \left(\frac{-\Delta E}{kT} \right) \left\{ \exp \left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right\} \dots\dots (4)$$

$$I_a = e \left(\frac{D_p p_n}{L_n} + \frac{D_n n_p}{L_p} \right)$$

ここに、 D_n, D_p : それぞれ陰・陽イオン交換膜内の陰・陽イオンの拡散定数、 p_n : 陰イオン交換膜中の陽イオン濃度、 n_p : 陽イオン交換膜中の陰イオン濃度、 L_n, L_p : それぞれ陰・陽イオンの平均拡散距離、 k : ボルツマン定数、 e : 電子電荷、 V : 外部電圧、 T : 絶対温度、 I : 電流、 ΔE : 水の解離の活性化エネルギー。

本稿では、温度を変えて整流特性を測定して定数を求め、これを評価した。

3. 実験方法

〈3・1〉 電圧電流特性 この実験に使用した陰・陽イオン交換膜の平均厚さは、それぞれ0.04, 0.06 mmであった。0.05 mmの厚さのポリエチレンシートに、1cm²の穴をあけたもの2枚の間に、陰または陽イオン交換膜をはさみ、これを更に白金電極ではさんでセルを構成させて測定した。このセルには、KOH 15%水溶液を使用し、直流電圧を0~6Vの範囲で印加し、そのときの電流を万能ブリッジで測定した。このとき試料温度を0, 20, 45°Cの各温度で一定に保ち、それぞれの温度における電圧電流特性を測定した。

〈3・2〉 イオン交換膜接合素子の整流特性 イオン交換膜接合素子の構造は、第1図に示すように、0.01 mmの厚さで、0.01 mmの穴を多数個あけたテフロンシートを、純水でよく洗浄した陰・陽イオン交換膜（有効面積1cm²）ではさみ、これをその両側より白金電極で強く圧着したものである。このテフロンシートはイオン交換膜の端面の漏れ電流を防ぐためのもので、両イオン交換膜の境界面に薄い純水の膜が存在する。この試料に直流電圧を印加し、第2図の回路により静特性を測定した。試料は0, 16, 30°Cの一定温度に保ち、それぞれの温度における整流特性を測定

第1図 イオン交換膜素子の構造

Fig. 1. Structure of an ionic membrane device.

第2図 V-I 特性測定回路

Fig. 2. Circuit for measuring V-I curve (DC).

(0.01c/s ~ 60c/s, 30V)

第3図 V-I 特性測定回路

Fig. 3. Circuit for measuring V-I curve (AC).

した。次に低周波発振器（0.01~60 Hz, 30 V）により交流電圧を印加して、第3図の回路により動特性を測定した。いずれの場合も電圧印加直後は過渡状態にあるので、印加後15sたち安定してから測定した。

4. 実験結果

〈4・1〉 電圧電流特性 第4図、第5図はそれぞれ陰・陽イオン交換膜の電圧電流特性である。これらの図からイオン交換膜の電流は印加電圧と指数関係にあり、(2)式に近い関係と思われ、直線の傾きから a が求まる。いま第6図に示すようなモデルを考え、印加電圧はほとんど膜界面におけるドナ電位に使われたと仮定する。この界面の幅は、水分子の水中に占める容積を直径30 Åの球とし⁽¹²⁾⁽¹³⁾、これが膜の内外でそれぞれ10分子ずつ存在すると仮定して、600 Åであるとした。この仮定については後に考察する。こ

第4図 陰イオン交換膜の電圧-電流特性

Fig. 4. V-I curve of an anion exchange membrane.

第5図 陽イオン交換膜の電圧-電流特性

Fig. 5. V-I curve of a cation exchange membrane.

第6図 ドナンの電位と界面幅

Fig. 6. Donnan potential and the width.

の仮定に基づくと、陰・陽イオン交換膜の a は、それぞれ $3.3 \times 10^{-7} \text{cm}$, $1.3 \times 10^{-7} \text{cm}$ となった。

次に、第4図、第5図を書き換えて、縦軸に電流 I を対数目盛で、横軸の $1/T$ に対してプロットしたものを第7図に示す。これもほぼ直線で(2)式に近い関係にあると考えられる。(2)式を書き換えると次式を得る。

$$I = A \exp \left\{ \frac{aeE - 2\varepsilon_j}{2kT} \right\} \quad \dots\dots (5)$$

従って、第7図の直線の傾きより ε_j が求まり、陰

第7図 イオン交換膜の電流温度依存性

Fig. 7. Temperature dependence of the current of an ion exchange membrane.

・陽イオン交換膜に対して、それぞれ 0.13eV , 0.05eV を得た。

〈4.2〉 静特性 静特性の測定結果を第8図に示す。順方向の電流 I は電圧 V に対して指数関数的に増加し、電圧零では必ず零となり、逆方向の I は $|V|$ の小さい範囲では飽和しているようである。順逆ともにそれぞれ正負の電圧が高いところを除けば、この特性は次式で表わされる。

$$I = I_s (\exp \alpha V - 1) \quad \dots\dots (6)$$

ここに、 α および I_s は電圧変化に対しては定数である。第8図より縦軸に I を対数目盛で、横軸の印加電圧に対してプロットした第9図が得られる。この図の実線はほぼ直線であるが、1V 以下では零点に集

第8図 イオン交換膜素子に直流電圧を印加したときの V-I 曲線

Fig. 8. V-I curve of an ion exchange membrane element (DC voltage).

第 9 図 イオン交換膜素子の $\ln I$ - V 曲線
Fig. 9. $\ln I$ - V curve of an ion exchange membrane element.

第 10 図 I_s の温度依存性
Fig. 10. Temperature dependence of I_s .

まる曲線となることは(6)式より当然のことである。直線部分を $I = I_s \exp \alpha V$ と近似して、この傾きより α を求め、測定温度 0, 16, 30°C に対してそれぞれ 0.94, 0.91, 0.87 を得た。(6)式にこの α を代入して V, I の実測値より I_s を求め、0, 16, 30°C に対してそれぞれ 14.4, 24.2, 34.0 μA を得た。もし(6)式が(4)式を表わすとするならば

$$I_s = I_a \exp(-\Delta E/kT) \quad \dots (7)$$

となるはずであるから、 I_s を対数目盛で縦軸に、 $1/T$ を横軸にとってプロットすれば直線となり、この傾きより活性化エネルギー ΔE が求まる。これを第 10 図に示し、 ΔE として 0.2 eV が得られた。

次に、 α を $1/T$ に対してプロットして第 11 図を得た。いま β を温度に関係のない係数として $\alpha = \beta \cdot e/kT$ とおくと、この直線より β が求まり 0.02 を得た。以上をまとめて、次のような静特性の実験式を得た。

第 11 図 α の温度依存性
Fig. 11. Temperature dependence of α .

第 12 図 イオン交換膜素子に交流電圧を印加したときの V - I 曲線

Fig. 12. V - I curve of an ion exchange membrane element (AC voltage).

$$I(\mu A) = 8.2 \times 10^4 \exp(-0.2/kT) \times \{\exp(0.02eV/kT) - 1\} \quad \dots (8)$$

〈4.3〉 動特性 第 12 図は代表的な動特性を示す。0.01 Hz では整流作用をかなり明確に認めることができるが、1 Hz では大きく変形していることがわかる。0.1 Hz の形状は上記 2 ケースの中間に存在する。

5. 考 察

電圧電流特性より求めた α の値が 10^{-7} cm 程度であるので、もしイオン交換基が膜内で均一に分布しているとする、その密度は $1/a^3$ と考えることができるので、 $10^{21}/\text{cm}^3$ 程度のイオン交換基があることにな

る。これは、化学的方法により求めたイオン交換基密度 $10^{21}/\text{cm}^3$ とほぼ一致する。さきに第6図のモデルのように、界面におけるドナン電位を形成する幅が約 $600 \text{ \AA}$ と仮定したことは、ほぼ妥当であったと考えて良いであろう。ポテンシャルの波の山の高さ ϵ_f は、イオン交換膜内を移動するイオンの活性化エネルギーに対応し、水素イオンの水溶液中の移動の活性化エネルギーが約 0.14 eV であるのと比較すれば、ほぼ妥当なものと考えられる。

イオン交換膜接合素子の静特性(8)式において、水の解離の活性化エネルギー ΔE は 0.2 eV である。この系は通常の純水(約 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)を使用しているので、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の理論純水の解離エネルギー 0.56 eV に比べて見かけ上小さく現われたものと考えられる。 β は外部印加電圧と実際に膜内に加わる有効電圧の比と考えられるから、これが非常に小さいことは、電極やテフロンと膜の界面におけるドナン電位のためと考えられる。この系のイオンは1価であるので、ドナン電位 E_D は次式で与えられる⁽¹⁴⁾。

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{4C_1^2 + \bar{C}_R^2} + \bar{C}_R}{2C_1} \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 C_1 : 溶液相イオン濃度(純水の解離イオン), $\bar{C}_R$: イオン交換膜中の固定基イオン濃度, R : 気体定数, F : ファラデー定数, T : 絶対温度

この系の純水は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるので、水の解離イオン濃度を $10^{14}/\text{cm}^3$ と推定し⁽¹⁵⁾、さきに述べたように C_R は $10^{21}/\text{cm}^3$ であるとするとき $T=300 \text{ K}$ において E_D は約 0.43 V となる。 0.43 V が第6図のモデルのように $600 \text{ \AA}$ の幅に存在すると仮定すると、約 $6 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の高電界であることがわかる。熱平衡状態におけるこの電界を外部電界により打ち消すことにより順方向電流を得ることができる。第8図より 16°C において外部電圧 2 V のとき約 $150 \mu\text{A}$ の電流が得られる。両イオン交換膜の中間にあるテフロンスペーサは 0.01 mm の厚さであるので、穴の総面積を $2/3 \text{ cm}^2$ とすると 0.23 V の電圧降下がある(このとき水の体積抵抗率は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ とした)。いま両電極界面、陰・陽イオン交換膜とテフロンスペーサの間に、それぞれ 0.43 V の E_D が存在するとすれば両電極間の総和は 1.95 V となり、実効的には 0.05 V の小さな電圧しか加わっていないことになる。 β が 0.02 であることは、外部印加電圧 2 V のとき実効的には 0.04 V であることを示し、前記 0.05 V と比較してほぼ妥当な値であると思われる。

逆方向に電圧を増加したときにも $|V|$ が増大すると電流が急増する傾向が見られるが、これは界面電位差より大きな電圧を印加すると水の電気分解が発生する現象が観測されるので、その前駆現象として純水中のイオン濃度が増加するためではないと考えられる。

動特性において 1 Hz 以上になると整流効果が明確でなくなる。 1 V/cm の電界の下で水溶液中のイオンの電界方向の速度は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm/s}$ の程度で、ブラウン熱運動が 10^4 cm/s にも達するのに比して非常に小さい。また電界方向に中心イオンが移動すると溶媒の粘性抵抗を受け速度が減少する。これらのことより、周波数応答性が非常に悪いことは定性的には理解できる。

6. 結 論

本研究で求めた定数は各種の仮定を前提としてではあるが、ほぼ常識的な範囲にあることがわかった。しかし、パラメータの温度は各3点に過ぎないので、その精度は必ずしも高くなくて大まかな傾向を得たに過ぎないと思っている。今後、測定温度の点数を増加し、イオン交換膜の厚さ、交換容量(スルフホン化、あるいは4級アミン化の時間)などをパラメータとした研究を行えば更に理解を深めることができと思う。

筆者らは純水製造装置を開発したが、イオン交換膜を使用した電気透析は、海水脱塩、ソーダ工業、ウラン濃縮など各種の分野に応用されている。その場合、イオン交換膜の電圧-電流特性と膜界面における電圧降下は常に大きな問題となっている。

本研究の成果がこれらの研究に役立つことができれば望外の喜びである。

(昭和51年10月21日受付, 同54年8月1日再受付)

文 献

- (1) 辻・多田: 原子力学会誌, **19**, 340 (昭52)
- (2) 犬石・下村: 電子物性の基礎と応用, p.216 (昭46) コロナ社
- (3) B. Lovreček, et al.: *J. Phys. Chem.*, No. 63, 750 (1953)
- (4) B. Lovreček, et al.: *Nature*, No. 189, 804 (1961)
- (5) 妹尾・山辺: 生産研究, No. 14, 312 (昭37)
- (6) 吉田・押田: 応用物理, **93**, 34 (昭39)
- (7) 押田・菅沼・鈴木: 日本物理学会予稿集, 3-4, 173 (昭39)
- (8) I. Oshida & M. Yoshida: *Japan J. Appl. Phys.*, No. 2, 439 (1963)
- (9) 向坊・朝倉: 電気化学, **34**, 2 (昭41)
- (10) 向坊・朝倉: 同上, **34**, 166 (昭41)
- (11) M. Seno & T. Yamabe: *Bull. Chem. Chem. Soc. Japan*, **37**, 668 (1964)
- (12) W. J. More (藤代訳): 物理化学 p.356 (昭39) 東京化学同人
- (13) 山辺・妹尾: イオン交換樹脂膜, p.44 (昭39) 技報堂
- (14) 山辺・妹尾: 同上, p.119 (昭39) 技報堂
- (15) 山辺・妹尾: 同上, p.44 (昭39) 技報堂