イオン交換膜——最近の進歩

妹 尾 学 岩 元 和 敏

東京大学生産技術研究所 〒106 東京都港区六本木7-22-1

Recent Developments on Ion-exchange Membrane Processes ; Progress Report

Manabu SENŌ and Kazutoshi IWAMOTO

Institute of Industrial Science, University of Tokyo,

7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

Recent progresses on ion-exchange membrane technology are critically reviewed. This includes principally the papers published in 1982-1984. Especially, the following interesting topics are explained and discussed; new ion-exchange membranes, perfluorocarbon ion-exchange membrane such as Nafion membrane, instabilities accompanied by concentration polarization in electrodialysis including the mechanistic studies on water dissociation in salt-depleted layer at membrane surface, new functional membranes such as ion-gate membrane, and recent developments on ion-exchange electrodialysis and its applications.

Key words; Ion-exchange membrane, Electrodialysis, Perfluorocarbon membrane, Nafion, Concentration polarization, Ion-gate membrane

1. はじめに
2. 新しいイオン交換膜
3. ペルフルオロカーボン系イオン交換膜
4. 濃度分極にともなう不安定性と新しい機能膜
5. プロセスおよび応用開発の展開

地道な研究は引続いて行われ、確実な進歩の跡を残し、新しい展望も開けつつある。本稿ではここ数年の研究報告のなかからいくつかのテーマを選び、進歩の跡を顧みることになろう。

1. はじめに

1950年, W. Juda, W. A. McRaeにより初めてイオン交換膜が合成されてから、既に35年の歳月を閲している。田島栄, 小坂勇次郎らの研究を先がけとして、わが国でのイオン交換膜の研究は常に世界の先端に位置し、1971年には従来の塩田法による食塩生産は全面的にイオン交換膜電気透析法による海水濃縮に切り換えられ、また極めて近い将来に、水銀食塩電解による苛性ソーダの製造は全面的にフルオロカーボン系のイオン交換膜を電解隔膜として用いる方法にとって代わるすう勢にある。イオン交換膜に関する基礎的、応用的研究は、一時期逆浸透や限外・精密ろ過などのより新しい膜プロセスの研究の華々しさの蔭にかくれた感じがあったが、

2. 新しいイオン交換膜

既に優れた性能をもつイオン交換膜が商品として供給されており、新しい研究は特異な性質を示す膜の開発に向けられている。イオン交換膜に期待されている機能の一つに同符号イオン間の選択性の問題がある。イオン交換基の種類を変える試みは以前から行われてきたが、新しい方法として膜のマトリックス部分を疎水性としたときの効果が検討された。たとえばトリ-*n*-オクチルベンジルアンモニウムやトリ-*n*-ドデシルベンジルアンモニウムを交換基としてもつMR型親油性陰イオン交換膜が合成され、ニトロベンゼンや*o*-ニトロフェニルオクチルエーテルを含浸させた膜は、 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$ の選択性をもつことが示された¹⁾。選択性の値は通常の親水性陰イオン交換膜に比べて10~100倍高い、固定官能基

をもつ高分子膜を通しての能動輸送は清水らの研究を契機とするが²⁾、最近では浦上らにより一連の研究が進められている。たとえばグルタルアルデヒドで架橋したチトサン (chitosan, 2-アミノ-D-グルコースからなる塩基性多糖)-ポリビニルアルコール膜を、酸性溶液とアルカリ性溶液の隔膜として用いるとき、膜を通してハロゲンイオンの能動輸送が起こる。この場合の選択性は、 $I^- \approx Br^- < Cl^-$ である³⁾。またイソブチレンと無水マレイン酸の交互共重合体とポリビニルアルコールよりつくられた膜は、同じ条件でアルカリ金属イオンの能動輸送を示す。選択性は $Li^+ < Na^+ \leq K^+$ であるという⁴⁾。それぞれの場合の能動輸送の機構は Fig. 1 に示すようで、前者の場合ハロゲンイオン X^- と H^+ の共輸送が、後者の場合アルカリ金属イオン M^+ と H^+ の向輸送が起こっている。垣内らによりポリ(無水マレイン酸-alt-2-メチル-2-プロペン-1-オール) を固定キャリアとし、ポリアクリロニトリルを疎水性マトリックスとしたブレンド膜がつくられ、アルカリ金属イオンの能動輸送が調べられた。選択性は $K^+/Na^+ = 1.8$, $Na^+/Li^+ = 1.9$ である⁵⁾。

新しいフッ素系イオン交換膜の製法として、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン膜へのメチル- α , β , β -トリフルオロアクリラートの放射線開始多段グラフト法が検討されて、グラフト率 20% 以上で均一なフッ素系グラフト膜が得られることが示された⁶⁾。また、ポリエチレンを補強成分として含む微細繊維状イオン交換体を抄紙、熱接着することによりイオン交換紙をつくり、これを 2 枚重ね、さらに両側にポリエステル織布、汙紙を重ねて、熱プレス-熱水処理を施すことによって、対イオン率 0.9, 比抵抗 $185 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚さ $280 \mu\text{m}$ 程度のイオン交換膜をつくる方法が開発された⁷⁾。

陽イオン交換膜部分と陰イオン交換膜部分を複合したモザイク膜 (Charge-mosaic membrane) は圧透析用の膜として関心がもたれているが、これまで十分な性能の膜が得られていない。藤本らはマルチブロックの共重合体を利用する方法を考案し興味深い結果を得ている⁸⁾。彼らは化学的安定性の高い膜をうるために B A B C B 型の penta-block 共重合体に着目した。A, B, C としてそれぞれスチレン、イソプレン、4-ビニルベンジルジメチルアミンを選び、ベンゼン溶液からキャストして厚さ $50 \mu\text{m}$ の膜をつくり、四級化、架橋、スルホン化によりモザイク荷電膜をつくった。ショ糖と NaCl の混合溶液を用いた圧透析 (50 atm) の予備的検討の結果、排除率はショ糖で 0.5, NaCl で -0.4 となり、明らかに

Fig. 1 能動輸送の機構

(a) Chitosan 膜

(b) poly (isobutylene-alt. co-maleic anhydride) 膜

中性溶質に比し塩の選択的透過の傾向が認められた。

イオン交換膜では有機高分子膜が主流であるが、無機系の膜についても研究が続けられている。フェロシアン化銅膜は最も古くから知られている膜の一つであるが、その基本的性質は十分明らかになっていないといえない。これは拡散律速沈殿のプロセスによってつくられる沈殿膜 (precipitation membrane) の一種であるが、沈殿膜の基本的性質が $BaSO_4$ 膜について詳細に調べられた⁹⁾。この膜は硫酸溶液と水酸化バリウム溶液とをセロファン膜で仕切ったとき、膜中に拡散してくるイオンによってつくられる $BaSO_4$ の沈殿よりなる。この沈殿は一方に SO_4^{2-} を、他方に Ba^{2+} を吸着し、反対電荷をもつ 2 つの界面をもつ。この沈殿膜は顕著な電氣的整流特性をもつ。また興味深いことに、 OH^- の流束が H^+ の流束より 4~5 倍高い。

無機イオン交換体の研究も続けられ、現在までに一般式 $[M(IV)(XO_4)_2]H_2 \cdot nH_2O$ および $[M(IV)_2(XO_4)_3]H$ (ここで $M(IV) = Zr, Ti, Th, Ce, Sn$ など, $XO_4 = PO_4, AsO_4$) で表される 20 種以上の結晶性イオン交換体が知られている¹⁰⁾。たとえば $\alpha-[Zr(PO_4)_2]H_2 \cdot H_2O$ などは層状構造をとり薄膜となる。また $[Ce(PO_4)_2]H_2 \cdot 3H_2O$ は繊維状構造をとり、結合剤を使わずに膜状とすることができる。このようにしてつくられた均質膜は電気抵抗は低い、多孔性で、濃度を高くすると選択性が落ちる。結合剤を用いると一般に電気抵抗が高くなるが、弱くスルホン化したポリフッ化ビニリデンを結合剤として用いることによりかなり優れた性能の膜がつくられている¹¹⁾。無機-有機イオン交換膜として一般式 $Zr(RPO_3)_2$ で表される材料が注目される。ここで R は有機性の基で、たとえば Zr bis (3-sulfopropylphosphonate), Zr bis (carboxymethane phosphonate) などが検討されている¹²⁾。

3. ペルフルオロカーボン系イオン交換膜

ペルフルオロカーボン系のイオン交換膜についての初めての報告が出たのは1972年のことであるが(W. G. F. Grot, *Chem. Ing. Tech.*, **44**, 167 (1972)), Du Pont社でのNafion膜を用いるクロール・アルカリ法の成果が, アメリカの電気化学協会第152全国大会(アトランタ, 1977年10月)で報告されるまで, 詳しい研究内容はほとんどわからなかった. ようやく最近になってNafionを中心とするペルフルオロカーボン系陽イオン交換膜に関する詳細な研究結果が報告されるようになり, 極めて興味深い性質が次々に明らかになってきた¹³⁾. ここではペルフルオロカーボン膜の性質, とくにその優れたイオン選択性の機構を中心に議論を進めることにしよう.

食塩電解の隔膜としてNafionは陰極室のNaOH濃度が12M以上の高濃度になっても高い陽イオン選択透過性を示し, OH⁻の透過を効果的に阻止する¹⁴⁾. 均一イオン交換膜に対するドナン平衡理論によると, 固定イオン交換基密度がNaOH濃度に比しかなり高くないと, こ

Fig. 2 Nafion膜のクラスター網目構造モデル

のようなイオン選択性は期待できない. Nafionがもつ高い選択性はその不均一構造による. Gierkeらの研究により明らかにされたイオン選択性の機構を, 先ず示しておこう¹⁵⁾. Nafion膜ではイオン交換基の-SO₃⁻は対立イオンとイオン対をつくり, いくつか集ってイオンクラスターをつくる. このことを最も直接的に示すのはX線小角散乱の結果であり, Braggスペーシング40~50 Åに相当する回折を示し, イオンクラスターがつくるドメイン間の平均距離を示すと考えられる¹⁶⁾. 透過型電子顕微鏡による観察結果とあわせてFig. 2に示すイオンクラスター網目構造モデルが提出された. フルオロカーボンのマトリックスから分離したイオン性基は対立イオンと水をとまってほぼ球形のドメインをつくり, ドメイン間は短く狭いチャンネルにより連がれる. このモデルは逆ミセルの構造に類似している.

イオンクラスターが形成されるのはフルオロカーボンの強い疎水性によるのであるが, クラスターの大きさは極性基の水和エネルギーと高分子鎖の配置に基づく弾性エネルギーのバランスによると考えて, 結果を定性的に説明できることが示された. 結果の一部をTable 1に示しておく. イオン透過の性質はパーコレーション理論によって取扱われた. これによると, クラスター相の体積分率をCとして, イオン伝導率σは,

$$\sigma = \sigma_0(C - C_0)^n$$

で与えられる¹⁷⁾. C₀は絶縁体-伝導体転移を示すしきい濃度で, 理論的にはn = 1.5, C₀ = 0.15が予測される. 測定値はn = 1.5, C₀ = 0.10とした上式によく従い, イオン透過の機構が本質的にこのモデル(percolative cluster-network model)により説明されると

Table 1 Nafion膜のイオンクラスターの大きさおよび水含量

交換基密度の影響 (Na⁺形)

イオン形の影響 (EW 1200)

EW*	クラスター直径 d_c /nm	水含量 $\frac{\text{gH}_2\text{O}}{100\text{g dry polym.}}$	イオン形	クラスター直径 d_c /nm	水含量 $\frac{\text{gH}_2\text{O}}{100\text{g dry polym.}}$
944	5.09	42.0	H ⁺	4.74	33.6
971	4.97	37.5	Li ⁺	4.49	29.7
1100	4.31	23.8	Na ⁺	4.21	21.0
1200	3.88	17.1	K ⁺	3.45	8.7
1600	3.03	8.1	Rb ⁺	3.56	8.1
1790	2.74	6.3	Cs ⁺	3.50	5.9

* 当量重量 (equivalent weight, EW) は, 1 当量のイオン交換基-SO₃Hをもつ乾燥ポリマーの重量 (g) である.

Fig. 3 負電荷をもつ狭いチャンネルにおける陰イオンの排除¹⁸⁾

考えられている。

さらにイオン選択性はクラスターを連ぐチャンネル部分がつくるポテンシャル障壁によると考え、絶対反応速度理論による解析を行っている。Kohらはこの問題を狭いチャンネルでの界面動電現象として解釈した¹⁸⁾。チャンネルは負の固定電荷をもつので、これがつくる静電ポテンシャルによって陰イオンの透過が妨げられる。陰イオン流束に対する結果をFig. 3に示す。チャンネル径5 Å、電荷密度20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、中性チャンネルに対する流束比 I/I_0 は7%となる。これはNafion 1200 EWに対して期待される値であるという。

イオン透過の機構は少し異なった立場からも論じられている¹⁹⁾。ここでも球状のイオンクラスターモデルがとられ、静電エネルギーと弾性エネルギーの寄与が考慮に入れられる。固定解離基は対立イオンとイオン対または電気的雙極子をつくる。弾性力が働かない場合、雙極子はクラスター表面上にあるが、弾性力の寄与を含めると、雙極子の負電荷間に非対称な力が働くので、正電荷に比べ負電荷の分布の幅が大きくなり、クラスター表面に有効な雙極子層が形成される。

ここでイオン透過の機構としてクラスター間のホッピングを考えると、イオンがクラスター内部からポリマーマトリックスに移るとき、雙極子層がつくるポテンシャル障壁を越えなければならない (Fig. 4)。この障壁は陰イオンに対して大きく、陽イオンに対して小さい。こ

Fig. 4 Nafion膜における陽イオン、陰イオンの移動に対するポテンシャルエネルギー障壁¹⁹⁾

の差がイオン選択性の原因となる。この説明は定性的にはGierkeらの理論より洗練されているが、定量的な説明はなお困難なようである。

Nafionは周知のようにテトラフルオロエチレンとビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{FOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{F}$ との共重合によってつくられ、加水分解により次の構造

をもつが、Fig. 5に示すように、この均一膜はNaOH濃度の増加によりNa 輸率が急速に減少する¹⁴⁾。この理由は必ずしも明確でないが、水含量の増加に対し、クラスター構造が一部くずれ、 OH^- のジャンプ機構による移動が顕著になるためと思われる。膜表面をエチレンジアミンなどにより処理しスルホアミド層をつくと、電流効率はいちじるしく改善される。同じ図に示すように、イオン交換基をスルホン酸基からカルボン酸基に変えても、高NaOH濃度でのNa 輸率の低下は起こらない²⁰⁾。このようにして優れた性能をもつ食塩電解用のフルオロカーボン膜がつけられるようになったのである²¹⁾。

スルホン酸膜のpKaは1以下であるが、カルボン酸膜のpKaも1.9で、かなり強い酸を示す。これはFの強い電子吸引性による。一方、カルボン酸膜の水含量は低く、水分子の水素結合性の増大も認められ、イオン-

Fig.5 フルオロカーボン膜の Na^+ 輸率に対するNaOH濃度の影響
 × 均一スルホン酸膜 1150EW
 ● アミン処理スルホン酸膜 Nafion 295
 ○ カルボン酸膜

水領域（クラスター）をつくる相分離がより完全であることを示している²⁰⁾。Nafion膜の水の状態は ^1H NMRにより詳細に調べられている²²⁾。低温で水はガラス状挙動を示し、水で飽和された膜に対してガラス転移温度は -105°C で、水含量が低くなるとともに高くなる。温度が高くなるとクラスター間の水分子の化学交換が起こり始め、室温付近で十分に活性化される。カルボン酸膜についても同様の測定が行われ、ガラス転移温度は -91°C に観測されるが、本質的な挙動はスルホン酸膜と類似である²³⁾。主鎖の分子運動は ^{19}F NMRにより調べられ²⁴⁾、また Fe^{3+} 形の膜についてメスバウアスペクトルの測定も行われている²⁵⁾。

フルオロカーボン膜は電解隔膜の外、固体電解質 (solid polymer electrolyte, SPE) として SPE 電極に用いられ、燃料電池、水電解など、その特性を活かした種々の用途に広く用いられるようになってきた²⁶⁾。

4. 濃度分極にともなう不安定性と新しい機能膜

イオン交換膜電気透析法における未解決の問題の一つとして、限界電流密度以上での濃度分極および水解離の問題がある。膜相と溶液相でのイオンの輸率の差により膜-液界面の境膜で濃度分極が起こり、脱塩側の膜面塩濃度が0となったとき、イオン透過流束は拡散律速とな

Fig.6 境膜におけるイオン濃度分布
 相対距離は境膜の厚さに対する距離で、1.00は膜面を表わす。
 相対濃度はバルク濃度に対する比を表わし、実線は対立イオン濃度、点線は非対立イオン濃度を示す。Vは膜と液相間にかかる電位差 $\bar{V}$ の無次元量 $e\bar{V}/kT$ を表わす。

り、限界電流密度を与える。実際には電位差をさらに高くしていくと限界電流密度以上の電流が流れ、水の解離など種々の機構が提唱されているが、その全貌はまだ明らかにされていない。この問題に関する最近の進歩を簡単にまとめておく。

Rubinsteinは、境膜でポアソンの式を解いて電場強度およびイオン濃度の分布を求めた²⁷⁾。バルク相から境膜相に入ると、イオン濃度は初め直線的に減少し、やがてほぼ一定になるが、この部分で対立イオン濃度は非対立イオン濃度を越える (Fig. 6)。非対立イオン濃度は非常に低く、安定な定常条件では電場による供給と拡散による除去がバランスしている。しかし電場強度が十分に高くなるとこのバランスがくずれ、電気力学的不安定性 (electromechanical instability) により余分の電流が流れるようになる。

限界電流密度以上での不安定性は電流雑音（ノイズ）の測定によってとらえられるであろう。Fangらはイオン交換膜を通してのノイズ・スペクトルの測定結果を報告している²⁸⁾。限界電流密度以上の挙動は膜の種類によって異なり、一般に陰イオン交換膜の場合、顕著な電

流の増加を示し、水の解離が進むのに対し、陽イオン交換膜の場合水の解離はかなり効果的に抑制される。この挙動の差はノイズ・スペクトルにも現われる。陰イオン交換膜 (Ionics 103-QZL-386) の場合、限界電流密度の近傍で振動数に依らない白色のノイズが観測される。これは水の解離が進むためとして説明できる。限界電流密度を越えると、振動数に逆比例する拡散に基づくノイズも観測されるようになるが、さらに電圧を上げると振動数のより高次に逆比例するノイズが観測されるようになる。これに対して陽イオン交換膜の場合 (Ionics 61-CZL-386)、白色ノイズは生じせず、限界電流密度以上で振動数に対して勾配 $-1 \sim -1.5$ の拡散ノイズが、次いで典型的な高電流ノイズが現われ、勾配は低振動数で -2 、高振動数で -3.5 になる。この高電流ノイズは境膜での不安定性に基づくもので、電気力学的あるいは水力学的原因によるものであろうと推定されている。

限界電流密度以上での水解離の問題は Simons により興味深く扱われている²⁹⁾。もし拡散律速電流以上の電流が水の解離により補われるのであれば、水の解離速度 $k_d = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (25°C) を用いて、 $2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となるはずである。しかし実際には陰イオン交換膜で $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。 10^5 倍以上に達するこの差はどのように説明できるであろうか。可能性として次のようなことが考えられる。第一に、膜面の境膜で水分子の解離速度 k_d が著しく高くなる可能性である。しかし、これを支持する実験的証拠は何もない。第二に、膜面に高電場がかかり、これにより解離が促進される効果である。これはウィーン効果と呼ばれ古くから知られているが、実験データを説明するためには 10^9 V m^{-1} に達する高電場の寄与が必要であり、このような高電場がかかっているとは思えず、この効果のみで実験事実を説明することは困難である。第三の可能性は、膜面の荷電基などの関与によって水分子とのプロトン移動反応が進む機構である。

四級アンモニウム基のみをもつ、新しくつくられた陰イオン交換膜は水解離を起こし難いが、しばらく使用し交換基が一部分解し三級アミンを生じると、水解離を起こしやすくなるという実験事実がある。これは三級アミンが関与する次のプロトン化、脱プロトン化の反応が進むためと考えることができる。

これは第三の可能性を支持する結果とみなすことができ

る。この推定を確かめるために、陽イオン交換膜界面での水解離に与えるフェノール、グリシン、タウリンなどの添加効果が調べられた。予想のように、これらプロトン化を起こしやすい物質は水解離を促進することが確かめられた。

田中らは陽イオン交換膜界面での水解離に及ぼす塩の添加効果を調べた³⁰⁾。その結果、 MnCl_2 、 CoCl_2 、 MgCl_2 、 NiCl_2 では水解離が顕著に促進されることが認められた。この状況を詳細に観察すると、たとえば MgCl_2 の場合、限界電流密度以上で初め膜面に白い沈澱が生成し、これによって水解離が促進されることがわかる。この沈澱は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であり、事実あらかじめ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を膜面に付着させておくと、水解離は初めから顕著に起こる。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MnCO_3 でも同様の促進効果がみられるが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 では効果はみられない。詳細な機構はなお不明であるが、これらの物質が接触的に働き水のなだれの解離をひき起こすためと考えられている³¹⁾。

陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を並列に重ねた両極性イオン交換膜は、高い電位差を加えると顕著な水解離を起こし、酸・アルカリを生成する。また電流-電圧曲線に顕著な整流特性を示す。この性質は半導体素子の p - n 接合に類似であるが、イオンをキャリアとする点で異なり、生体系でもしばしばみられる³²⁾。輸送式が著しい非線形の解を与えるこのような場合が理論的に詳細に扱われるようになった³³⁾。電気的中性の仮定を設けずに、ネルンスト-プランクの式とポアソンの式を同時に解くことによって、境膜律速の場合には局所平衡の条件が成り立つが、膜律速の場合にはこの条件が成り立たず、特異性の発現に寄与することが示された。

特異な機能をもつ膜の開発を目的として、透過性を電気化学的にコントロールできる膜の研究が進められている。ポリピロール、ポリテトラチアフルバレンなどは電気化学的酸化還元によって荷電状態を変化させることができる。Burgmayer らは $5 \mu\text{m}$ の孔径をもつ金のグリッドに電解重合によって厚さ $100 \mu\text{m}$ のカチオニックなポリピロール膜を形成させ、グリッドに電位を付加することによって膜のイオン透過性を制御することを試みた³⁴⁾。使用されたセルと結果の一例を Fig. 7 に示す。 -0.7 V の電位を加えると、膜は還元されて中性となり、インピーダンスが 132Ω から 1500Ω に上る。電位を $+0.4 \text{ V}$ にするとともにカチオニックな状態にもどる。

(a) 装置の組立

a 白金黒電極, b 電源, c 金グリッド電極,
d ポリピロール膜, e 1M KCl, f インピー
ダンス測定器, 右図は膜の構造を示す。

(b) 電位設定によるインピーダンス変化

Fig. 7 イオンゲート膜³⁴⁾

彼らはこれをイオンゲート膜 (ion gate membrane) と呼んだ。同じようにしてイオンゲート電極がつけられる³⁵⁾。金グリッド上に形成されたポリピロール薄膜は、電気的にスイッチされるイオン透過性をもつ電極として働き、酸化状態で還元状態に比べ 10^3 倍以上の Cl^- 透過性を示す。Eisenberg らは、コラーゲン膜の膨潤度が pH や塩濃度によって変化する性質を利用して、膜の透過性を電気的にコントロールできる系を組立てた³⁶⁾。すなわち、コラーゲン膜で pH あるいは塩濃度の異なる 2 液相を仕切り電位差を与えると、電気浸透により膜相の溶液組成が変化することにより膨潤状態が変化し、溶質透過性が大きく変化する。

5. プロセスおよび応用開発の展開

イオン交換膜に対する最近の研究を、基礎的な文献を中心としてみてきたが、最後に応用分野での展開について簡単にふれておく。イオン交換膜電気透析による脱塩技術の現状に関するレビューで、Mattson らは新しく開発された陰イオン交換膜を用いる高温電気透析の将来性について論じ³⁷⁾。Katz は Ionics 社で開発された極性反転型電気透析 (Electrodialysis Reversal EDR) の著しい発展について説明している³⁸⁾。EDR は同じ構造の脱塩室と濃縮室を交互に配置した電気透析槽を用い、一定時間ごとに電極の極性を反転させると同時に、液回路をバルブで切り換え運転する方式で、これによりプロセスの安定性が著しく向上するという³⁹⁾。1982 年末までに設置された EDR の総容量は $225,000 \text{ m}^3/\text{day}$ に達し、

全脱塩用 ED の 2/3 に相当するという。吸着-脱着用のスタックを用いた循環 ED (cyclic electrodialysis) の方法も提案されている⁴⁰⁾。また閉じた透析室を用いる ED S (sealed cell electrodialysis) についても検討が進められている⁴¹⁾。

電気透析法による廃水処理、有価物質の回収の研究も続けられており、硫酸ナトリウムを含む廃水処理のパイロットプラント⁴²⁾、銅イオンの回収のための基礎研究⁴³⁾、ドナン透析による銅を含むクロム酸溶液の再生⁴⁴⁾、ニッケルメッキ浴からのニッケル塩の回収再生⁴⁵⁾ など、多くの報告がみられる。新しい用途として、鉄-クロム系レドックスフロー電池用の隔膜があり、実用化のための基礎研究が行われている^{46,47)}。有機電解用の隔膜としても重要である⁴⁸⁾。

新しいエネルギー源を求めて、光電気化学電池と電気透析を組合わせた光電気透析 (photo electrodialysis) の方法が検討されている⁴⁹⁾。下の構成をもつ 4 室セルで、 $n\text{-GaAs}$ に光をあてると、II 室で濃縮が、III 室で脱塩が起こることが確かめられた。濃度差エネルギーを電気エネルギーに変換するプロセスに逆電気透析法 (reverse electrodialysis) があるが、この現状について Forgacs の報告がある⁵⁰⁾。光エネルギーを飽和ソーラー・ポンド (solar pond) に温度差にともなう濃度差エネルギーとして貯えることができる。これと逆電気透析を組合せた濃度差熱機関 (salinity power heat engine) の可能性が検討されている⁵¹⁾。膜の電気抵抗がかなり高く、単位膜面積あたり約 1 W の出力にとどまった。

以上、イオン交換膜に関する最近の研究報告の中からいくつかのテーマにしばってその進歩を概説した。イオン電極用の膜など、紙数の都合で取り上げることのできなかったテーマも多い。また取り上げたテーマについても検索した論文のすべてをレファラーしたわけではない。必要の場合、直接原論文に目を通していただくことを希望したい。

文 献

- 1) T. Imato, H. Ogawa, S. Morooka, Y. Kato: *J. Membr. Sci.*, **13**, 53 (1983).
- 2) たとえば, 清水剛夫: 高分子, **22**, 78 (1983); 讃井浩平: 高分子, **22**, 90 (1983).
- 3) T. Uragami, F. Yoshida, M. Sugihara: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1361 (1983).
- 4) T. Uragami, S. Watanabe, R. Nakamura, F.E. Yoshida, M. Sugihara: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1613 (1983).
- 5) 福田和吉, 鈴江 茂, 垣内 弘: 日化誌, **1983**, 880.
- 6) H. Omichi, J. Okamoto: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1521, 1559 (1982).
- 7) 宮松徳久, 小口 登: 繊維学会誌, **36**, T-364 (1980), **39**, T-173 (1983).
- 8) T. Fujimoto, K. Ohkoshi, Y. Miyaki, M. Nagasawa: *J. Membr. Sci.*, **20**, 313 (1984); 宮本義行, 藤本輝雄: 膜, **8**, 212 (1983).
- 9) G. Bähr, A. Ayalon, F.D. Rumpf, P.H. Aralon: *J. Membr. Sci.*, **20**, 103 (1984).: A. Ayalon: *J. Membr. Sci.*, **20**, 93 (1984).
- 10) G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino: *J. J. Membr. Sci.*, **16**, 137 (1983).
- 11) G. Alberti, C. Bastioli, M. Casciola, F. Marmottini: *J. Membr. Sci.*, **16**, 121 (1983).
- 12) M.B. Dines, P.M. Di Giacomo: *Inorg. Chem.*, **20**, 92 (1981); *Polyhedron*, **1**, 61 (1982).
- 13) A. Eisenberg, H.L. Yeager, eds: ACS Symposium Ser. 180, American Chem. Soc., Washington, D.C. (1982)
- 14) H.L. Yeager, B.O'Dell, Z. Twardowski: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 85 (1982).
- 15) W.Y. Hsu, T.D. Gierke: *J. Membr. Sci.*, **13**, 307, (1983).
- 16) T.D. Gierke, G.E. Munn, F.G. Wilson: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687 (1981).
- 17) W.Y. Hsu, J.R. Barkley, P. Meakin: *Macromolecules*, **13**, 198 (1980).
- 18) W.H. Koh, H.P. Silverman: *J. Membr. Sci.*, **13**, 279 (1982).
- 19) V.K. Datye, P.L. Taylor, A.J. Hopfinger: *Macromolecules*, **17**, 1704 (1984).
- 20) Z. Iwardowski, H.L. Yeager, B.O'Bell: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 328 (1982).
- 21) M. Seko, H. Miyauchi, J. Ohmura, K. Kimoto: 電気化学, **50**, 470 (1982).
- 22) N.G. Boyle, V.J. McBrierty, D.C. Douglass: *Macromolecules*, **16**, 75 (1983).
- 23) N.G. Boyle, J.M.D. Coey, A. Meagher, V.J. McBrierty: *Macromolecules*, **17**, 1331 (1984).
- 24) N.G. Boyle, V.J. McBrierty, A. Eisenberg: *Macromolecules*, **16**, 80 (1983).
- 25) B. Rodmacq, M. Pineri, J.M.D. Coey, A. Meagher: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 603 (1982).
- 26) 小田吉男: 膜, **10**, 36 (1985).
- 27) I. Rubinstein: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**, **77**, 1595 (1981).
- 28) Y. Fang, O. Li, E. Michael: *J. Colloid. Interf. Sci.*, **88**, 185, 214 (1982).
- 29) R. Simons: *Electrochimica Acta*, **29**, 151 (1984).
- 30) 田中良修, 妹尾 学: 電気化学, **51**, 267, 465 (1983).
- 31) 田中良修: 海水学会誌, **38**, 257 (1985).
- 32) I. C. Bassignana, H. Reiss: *J. Membr. Sci.*, **15**, 27 (1983).
- 33) I. C. Bassignana, H. Reiss: *J. Phys. Chem.*, **87**, 136 (1983).
- 34) P. Burgmayer, R.W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6139 (1982).
- 35) P. Burgmayer, R.W. Murray: *J. Phys. Chem.*, **88**, 2515 (1984).
- 36) S.R. Eisenberg, A.J. Grodzinsky: *J. Membr. Sci.*, **19**, 173 (1984).
- 37) M.E. Mattson, M. Lew: *Desalination*, **41**, 1 (1982).
- 38) W.E. Katz: *Desalination*, **42**, 129 (1982).
- 39) D. Elyanow, R.G. Parent, J.R. Mahoney: *Desalination*, **38**, 549 (1981).
- 40) M.E. Abu Goukh, D.W. Thompson: *Desalination*, **46**, 211 (1983).
- 41) O. Kedem, J. Cohen, A. Warshawsky, N. Kahana: *Desalination*, **46**, 291 (1983).
- 42) N.M. Smirnova, B.N. Laskorin, Yu. S. Mishukova, A.V. Borisov: *Desalination*, **46**, 197 (1983).
- 43) T. Kojima, S. Furuskaki: *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 642, 650 (1982).
- 44) P.K. Ng, D.D. Snyder: *J. Membr. Sci.*, **13**, 327 (1983).
- 45) R.P. Tison, Y.M. Mikhail: *J. Membr. Sci.*, **11**, 147 (1982).
- 46) 大矢晴彦, 江森健二, 大音貴哉, 根岸洋一: 電気化学, **52**, 341 (1984).
- 47) R.A. Assink: *J. Membr. Sci.*, **17**, 205 (1984).
- 48) J. Sarrazin, A. Tallec: *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **137**, 183 (1982).
- 49) G.W. Murphy: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2088 (1980); **128**, 1819 (1981).
- 50) C. Forgacs: *Desalination*, **40**, 191 (1982).
- 51) S.D. Mehta: *J. Membr. Sci.*, **11**, 107 (1982).