

当社製イオン交換膜の電気化学的諸性質

小坂 勇次郎
江村 徳昭

Electrochemical Properties of Ion-exchange Membranes

Yujiro Kosaka
Noriaki Emura

For the industrial process of electrodialytic concentration of brine by the multi-membrane system, a strong acidic cation-exchange membrane and an anion-exchange membrane containing both strongly and weakly basic exchange groups have been prepared on a large scale in our laboratory.

The following electrochemical parameters of these membranes were measured; ohmic resistance, diffusion rate, osmotic flow rate, membrane potential, true transport number, electroosmotic flow rate, limited current density and degree of swelling.

The tests showed that these membranes had more excellent properties than had been reported in many literatures. And based on these experimental results, current efficiency, moles of water increased per faraday and concentration of sodium chloride solution were also calculated when 0.5N sodium chloride solution was stationarily electro-dialyzed by using membranes described above.

1. まえがき

近年イオン交換膜の合成技術は急速な進歩を遂げ、その目的に応じ非常にすぐれた電気化学的諸性質を有するものが製造されるようになった。当社においても海水濃縮等を目的として早くからその合成研究に力を入れ、最近高性能を有するイオン交換膜の量産が可能になった。

そこで、当社で作られた陰、陽両イオン交換膜の電気化学的諸性質の把握を試み、海水濃縮槽等に適用した際の効率推定、種々の障害の解析等に供することにした。すなわち、電気抵抗、拡散速度、滲透速度、静的輸率、真輸率、電気滲透量、限界電流密度、膨潤性等の諸性質をおもに食塩溶液中で測定したのでこれら測定結果について報告する。

2. イオン交換膜の諸性質

〔1〕試料膜

実験に供した陰、陽両イオン交換膜はいずれも量産された大型膜より切りとったもので、食塩溶液中で十分 conditioning し Na 型または Cl 型とした。

陽イオン交換膜は保強材を入れた強酸型均一膜で、交換容量は 0.77meq./gr. Na form dry memb.

含水量は蒸留水、0.5N および 3.0N 食塩溶液中でそれぞれ 0.38, 0.35 および 0.29gr. H₂O/gr. dry memb. であった。陰イオン交換膜も同じく保強材を入れた強塩基、弱塩基の両交換基を有する均一膜である。以下の諸実験は明記しない限り、強塩基のみ解離している状態すなわち溶液の pH 7 以上（滴定曲線より求めた）で検討した。その全交換容量は 2.0meq./gr. Cl form dry memb., 強塩基交換容量は 1.2meq./gr. dry memb., 含水量は蒸留水、0.5N および 3.0N 食塩溶液（いずれも pH 7~9）中でそれぞれ 0.35, 0.31, 0.27gr. H₂O/gr. dry memb. であった。

〔2〕電気抵抗

膜の電気抵抗は電解時における所要電圧等に大きな影響を及ぼすため、出来るだけ小さくする手段が種々講じられているが、他の膜特性との関連性もありある程度以下にさげることは困難である。

実験法は図 1 に示したような白金黒電極を有する硬質塩ビ製の電槽（有効膜面積 4 cm²）に試料膜をはさみ、所定の濃度の溶液、温度にて十分平衡させる。常法により 1000 c/s の交流にて膜および溶液を含めた全抵抗を測定し、次いで膜を取はずし溶液のみの抵抗を測定してその差から膜 1 cm² 当りの抵抗を求めた。

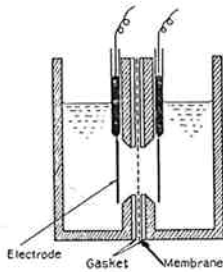


Fig. 1 Apparatus for measuring membrane resistance.

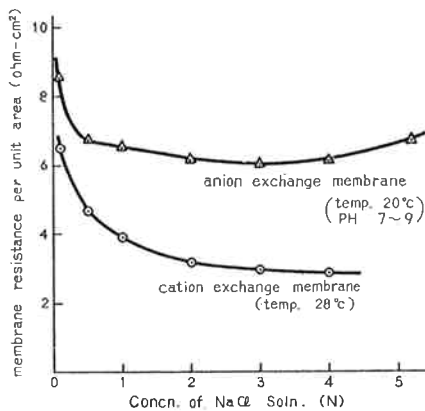


Fig. 2 Resistance of membranes equilibrated with NaCl solutions.

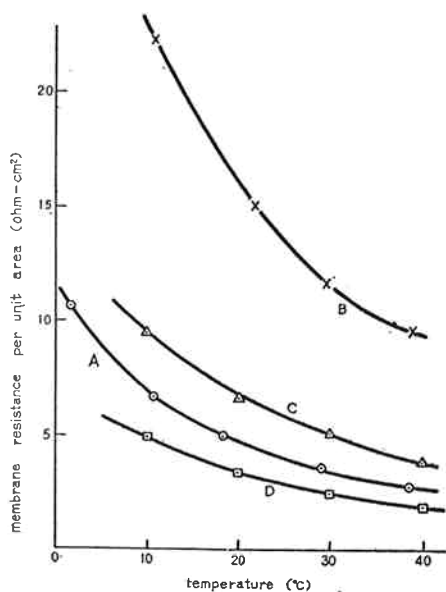


Fig. 3 Resistance of membranes at various temperatures.

- A ; cation exchange membrane in 0.5N NaCl soln.
- B ; cation exchange membrane in 0.5N CaCl_2 soln.
- C ; anion exchange membrane in 0.5N NaCl soln. (pH 7~9)
- D ; anion exchange membrane in 0.5N NaCl soln. (pH 2.3~2.6)

図2に外液濃度への依存性を示した。一般に外液濃度が上昇すると膜抵抗は急激に減少するが、陰イオン交換膜のそれは逆に上昇する傾向を見せた。この原因の詳細は不明であるが、膨潤度の変化が相当寄与しているものと推測される。また図3に温度と膜抵抗の関係を示した。当然予測されることであるが、陰イオン交換膜はpHが低下すると弱塩基の解離により抵抗は急に低下する。これらの抵抗値より求めた電導度の温度係数は3~4%で自由溶液のその1.5倍程度であった。このような電導度の値および電導度の温度係数または活性化エネルギーは溶液の種類を変えれば変化し、二種以上を含むイオン間の選択透過性と密接な関係がありそうである。

〔3〕拡散速度〔4〕浸透速度

一般に膜両側液に濃度差がある場合常に溶質の拡散、溶媒の浸透を生じ、低電流密度下で海水濃縮等を行うとき電流効率や濃縮液濃度を低下させる。

さて、Fickの拡散式より溶質の拡散速度 dm/dt は次式で示される。

$$dm/dt = D \cdot A \cdot \Delta C / \Delta x \quad (1)$$

ここで、 D は拡散係数、 A は膜面積、 ΔC は濃度差、 Δx は膜の厚みを示す。

膜表面に凹凸があり Δx の値を正確に測定し得ないときは拡散係数を求める代わりに $K = D / \Delta x$ のごとく定義した拡散速度係数を求める方が便利である。

(1)式に次の関係を代入する。

$$\ln \Delta C_0 / \Delta C = kt \quad (2)$$

ここで k は膜に関する定数。そして積分すると次式が得られこの式を用いて拡散速度係数を求め得る。

$$K = k / A \cdot m / (\Delta C_0 - \Delta C) \quad (3)$$

予備実験の結果、両室の濃度変化が小さい場合 $\ln \Delta C_0 / \Delta C$ と t の間に直線関係が得られ(2)式が成立することが判明したので、一定時間後における両室の濃度差の変化より K を求めた。溶媒の浸透についても上の関係がそのまま適用され¹⁾水の浸透速度係数 K_w を求め得る。

内容積 100cm^3 、有効膜面積 16cm^2 の二室型電槽に試料膜をはさみ、それぞれの実験に用いる溶液で conditioning する。次いで溶液を抜き出し附着液を口紙にて完全にふきとり素早く一方の室に既知重量の 0.5N 食塩溶液を入れ、他方の室には種々異なる濃度 ($1 \sim 5\text{N}$) の溶液を一定量入れる。この際両室の静水圧がほぼ等しくなるように注意した。無撹拌状態で一定時間放置後(溶液濃度変化が5%を越えない程度)、溶液を抜き出し秤量すると共に分析を行う。又電槽内部の附着液を口紙でふきとり附着液重量および附着食塩量を求める。しかして実験前後における濃度

変化および重量変化より K および K_w を求めた。この実験では溶液が絶えず大気に開放されているため、水の蒸発が誤差の原因となるが、これは別の容器でこの溶液濃度に対する蒸発量を求め近似的に補正を行った。

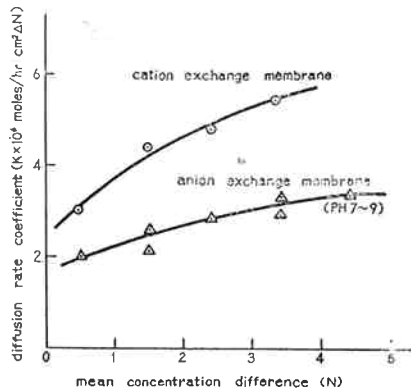


Fig. 4 Diffusion rate coefficients of NaCl through the ion exchange membranes as a function of concentration difference.

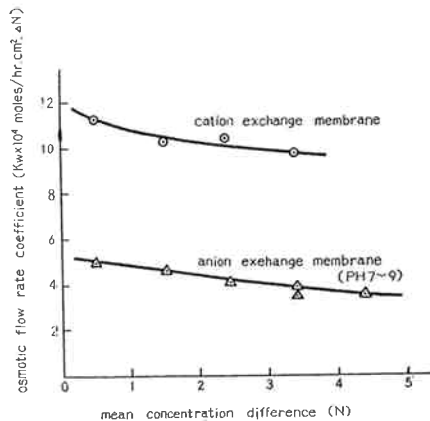


Fig. 5 Osmotic flow rate coefficients of water through the ion exchange membranes as a function of concentration difference.

結果を図4及び図5に示した。ここで横軸は実験前後における両室の濃度差の算術平均をとった。この図より明らかなごとく K および K_w は一定値として得られず、濃度差によって変化する。これは膜内含水量の変化または膨潤度の変化等に起因するものと推測され、それぞれの膜の性質により異なった依存性を示すものと考えられる。

[5] 静的輸率

イオン交換膜の選択透過性を比較するために最も簡単な方法として広く膜電位測定が行なわれている。また、海水濃縮槽等における所要電圧の推定に膜電位は是非必要な値の一つである。しかし、通常の方法で測定する膜電位は電解時、すなわち直流電場下の膜電位と若干様子を異にし、簡単に測定し得ない。そのた

め、ここでは単に選択透過性を比較するために膜電位測定を行った。

内容積 100cm^3 、有効膜面積 9cm^2 の2室からなる電槽は試料膜をはさみ、測定しようとする溶液を両室に徐々に流しながら激しくかきまぜる。そして次の電池を構成し電位差計で両極電位差を測定した。



この際 $m_1/m_2 \approx 2$ とした。

一般に食塩濃度が高くなると塩化銀電極の溶解現象が著るしくなるため、これを多少なりとも防ぐ意味で電極に保護管を取りつけたが、なお高濃度領域 (3N 以上) での正確な測定は困難であった。さて静的輸率は次式により算出した。

$$E_m = RT/F \cdot t_+ \ell_n a_1/a_2 \quad (4)$$

ここで E_m は膜電位、 F は Faraday 定数、 t_+ は陽イオンの輸率、 a は活量を示す。

結果を図6に示す。ここで横軸は両室の算術平均濃度をとった。

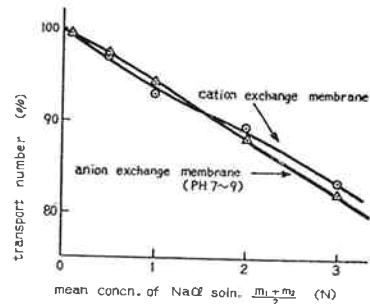


Fig. 6 Transport number calculated from membrane potential measurements.

[6] 真輸率, [7] 電気透過量

イオン交換膜の選択透過性は前述のごとく膜電位測定より知り得るが、実際に電解した場合には常にイオンの流れに伴う液流すなわち電気透過が生ずるため、真輸率は静的輸率を上廻るのが常である。また電気透過量は取得される濃縮液濃度と密接な関係があるため両者共非常に重要な特性である。

実験は重量法²⁾によった。陽イオン交換膜、陰イオン交換膜いずれの場合でも測定法はほとんど同一であるため、以下陽イオン交換膜の場合についてのべる。

まず試料膜を2室型の電槽 (内容積 100cm^3 、有効膜面積 9cm^2) にはさみ測定しようとする食塩溶液と十分平衡させる。平衡後、陽極室には測定しようとする溶液を電解中ほとんど濃度変化が起らない程度流下する。陰極室液は抜き出し、速やかに電槽内部および膜表面の付着液をふき取った後、秤量した既知濃度の食塩溶液を入れる。この際両室の静水圧を等しくし、又陰極室溶液濃度は陽極室のそれよりやや小さくし電解半ばにてその濃度差が逆転するようにして、拡散並

びに透過の影響を出来るだけ小さくした。(陰イオン交換膜の場合は濃度変化が小さいため後者については考慮しなかった。) ついで既知重量の塩化銀電極を挿入して電流密度 1.5 Amp./dm² で、溶液濃度変化に応じて 300~2000 coulombs 通電した。この際両室共激しくカキマゼした。通電後、電極はぬれたまま秤量し、次いで蒸留水で良く洗浄して洗液を分析し付着食塩量を求める。溶液は抜き出し秤量後分析する。又電槽および膜表面に付着した溶液は口紙でふきとり付着食塩量を求める。付着溶液重量はふきとった口紙の重量変化(希薄溶液のとき)または次式(濃厚溶液のとき)より求めた。

$$w_B = w_S \times m_B / m_S$$

ここで w_B は付着液重量, m_B は付着食塩量, w_S は抜き出した溶液重量, m_S はその中の食塩量を示す。これらの測定結果より、陽極室における食塩増加量 (Δm) および重量増加量 (Δw) を求め、さらに銅電量計より求めた通電量 (Q) とより、 Na^+ の輸率 (t_{Na}) および電気透過量 (γ_w moles/coulomb) を次式より計算した。

$$t_{Na} = \Delta m F / Q \tag{5}$$

$$\gamma_w = \{ \Delta w - \Delta m M_{Na} + (Q/F - \Delta m) M_{Cl} \} \cdot 1/M_{H_2O} \cdot 1/Q \tag{6}$$

ここで M_{Na} , M_{Cl} , 及び M_{H_2O} はそれぞれの原子量または分子量である。この実験においても電解時における水の蒸発が誤差の原因となるが、これも別の容器で条件を同一にして蒸発量を測定し補正した。

このようにして求めた真輸率を図7に示す。外液濃度の上昇と共に次第に低下するが、いずれも90%以上の良い結果を示している。又図8に電気透過量を示した。電気透過量は含水量と密接な関係があり⁸⁾、低い電気抵抗の膜を望めばある程度大きな値になるが、ここに示したものは比較的小さい値を示した。

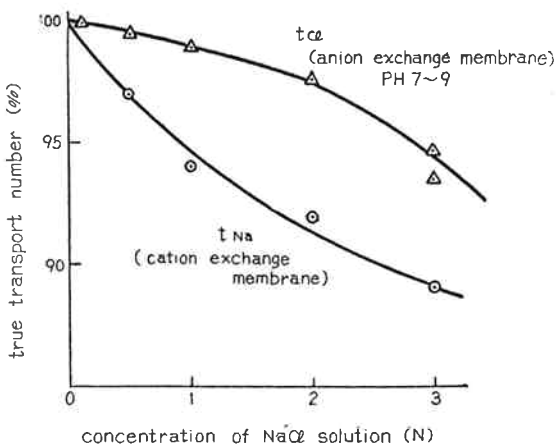


Fig. 7 True transport number as a function of concentration.

〔8〕 限界電流密度

海水濃縮操業時に、膜表面に水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等の析出が見られることがあるが、この原因の一つとして海水の流通が悪い場合、部分的に

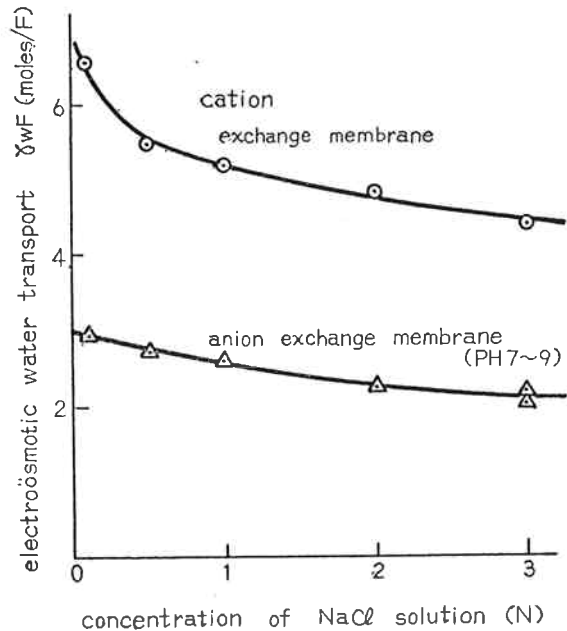


Fig. 8 Electroosmotic water transport as a function of concentration.

限界電流密度を越え pH の変化を生じこれらの析出を促進することが考えられる。従って限界電流密度は高いことが望まれる。

限界電流密度の測定法としては電流効率の変化より求めるもの⁴⁾、pH 変化より求めるもの^{5) 6)} 電流-電圧曲線より求めるもの⁷⁾ 等があるが、ここでは簡単のため後の二者によった。

すなわち、内容積 100cm³、有効膜面積 1cm² の二室型電槽に試料膜をはさみ食塩溶液を入れて conditioning を行った後、塩化銀電極を挿入してカキマゼしないで所定の電流密度で約 100 coulombs* 通電する。通電後両室の pH を測定する。このような実験を種々の電流密度について行い、電流密度と両室の電解後の pH と plot すると、ある電流密度以上になると pH の急変が認められる。この点が限界電流密度に相当する。また同じ電槽を用いて、種々の電流密度に対する塩化銀電極間の電位差を求めて plot すると、やはりある電流密度において電位差の急上昇が認められ、限界電流密度を求めることが出来る。これら二者の方法より求めた限界電流密度は比較的良く

* 通電量が大きいくほど pH 変化は著しくなるが、予備実験の結果この程度通電すれば相当顕著に pH が変化することが判明した。

一致した。結果を図9に示す。この値は従来報告されているもの⁸⁾より小さいが、この原因はおもに、イオン交換膜に補強材が入っているので実際の電流通路が見かけの膜面積に比べ相当狭くなっているためと考えられる。しかし、一般に限界電流密度は溶液のカキマゼにより大巾に上昇するため、この程度の値ならば、通常の電解操作においては何ら障害はないものと考えられる。

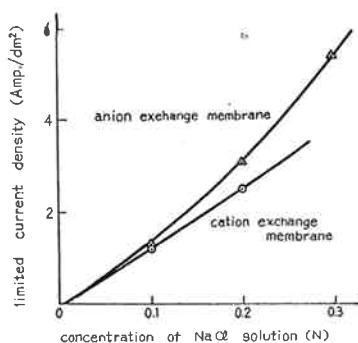


Fig. 9 Limited current density as a function of concentration.

[9] 膨潤性

外液濃度変化による膨潤度の変化、特に面方向への長さの変化はイオン交換膜を海水濃縮槽等に装着する際重要となるので以下簡単な実験を行った。

内径7 cm, 長さ1 mのガラス管中に試料膜(4×73 cm²)をつりさげ下部に約20grのおもりをつけ、それぞれ蒸留水0.5N, 1.0N, 2.0N, 3.0N, 4.0N食塩溶液と十分平衡せしめる。しかしてガラス管中に固

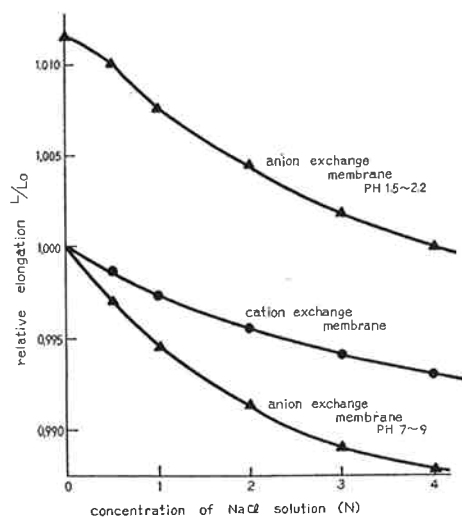


Fig. 10 Relative elongation as a function of concentration.

L_0 ; length of the membrane equilibrated with water (pH7~9)

L ; length of the membrane equilibrated with various concentration of NaCl solutions.

定した物差により膜の伸縮を測定した。結果を図9に示す。ここでは蒸留水(pH 7~9)中における長さを1.00としてそれぞれの溶液中における長さを示した。外液濃度の上昇と共にしだいに収縮し、又陰イオン交換膜においては、pHが低下すると著るしく膨潤する。この膨潤収縮は補強材によりある程度押さえられているため、補強材を入れないものと比較すると著るしく小さかった。

3. 定常的濃縮時における濃縮液濃度の推定

以上のような性質を有するイオン交換膜を用いて海水濃縮を行った場合、果してどの程度の濃縮液が得られるか、あるいは電流効率、電力原単位はどの程度になるかということは非常に興味ある問題である。しかし、これらの詳細な結果は別の機会にゆずり、ここでは前記の諸性質をもとに、0.5N食塩溶液を定常的に濃縮した場合の濃縮液濃度および電流効率の推定を行ってみる。

一般に食塩の増加量 dm は次式で示される。

$$dm = [(t_{Na} + t_{Cl} - 1)I / F - (K_+ + K_-)\Delta C] dt \quad (7)$$

ここで I は電流密度 t_{Cl} , t_{Na} はそれぞれ陰、陽イオン交換膜中の Cl^- および Na^+ の真輸率, K_+ , K_- はそれぞれ陰、陽イオン交換膜を通る食塩の拡散速度係数を示す。従って、定常的濃縮時における電流効率 E は次式のようなになる。

$$E = dm/dt \cdot F / I \\ = (t_{Na} + t_{Cl} - 1) - (K_+ + K_-)\Delta C \cdot F / I \quad (8)$$

同様に水の増加量 dm_w は次式のようなになる。

$$dm_w = [(\gamma_w^+ + \gamma_w^-)I + (K_w^+ + K_w^-)\Delta C] dt \quad (9)$$

ここで γ_w^- , γ_w^+ はそれぞれ陰、陽イオン交換膜の1 coulomb 当りの電気透過量, K_w^- , K_w^+ はそれぞれ陰、陽イオン交換膜の透過速度係数を示す。従って1 Faraday 当りの水の増加量 $\gamma_w F$ は次のようなになる。

$$\gamma_w F = dm_w/dt \cdot F / I \\ = (\gamma_w^+ + \gamma_w^-)F + (K_w^+ + K_w^-)\Delta C \cdot F / I \quad (10)$$

いま、大量の0.5N食塩溶液を流しながら濃縮したとして近似的に

$$\Delta C = C_c - 0.5 \quad (11)$$

とする。 C_c は定常状態下における濃縮液濃度を示す。ここで partial molar volume を補正するために次の関係⁸⁾を利用する。

$$d = 0.9971 + 0.00700p + 1.406 \times 10^{-7}p^2 + 3.31 \\ \times 10^{-11}p^3 \quad (12)$$

ここで d は比重, p は食塩量 (wt%) を示すため, p は(8), (10)式をもって表わし得る。すなわち,

$$p = 100M_{NaCl}E / (M_{H_2O}\gamma_w F + M_{NaCl}E) \quad (13)$$

また, $C = 1/100 \cdot pd/M_{NaCl}$ (14)

の関係を利用すると濃縮液濃度は(12), (13)式より次のように示される。

$$C_c = 9.971 \times 10^2 E/S + 4.093 \times 10^4 E^2/S^2 + 4.802 \times 10^6 E^3/S^3 + 6.49 \times 10^7 E^4/S^4 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } S &= M_{H_2O} \gamma_w F + M_{NaCl} E \\ &= M_{H_2O} (\gamma_w^+ + \gamma_w^-) F + (K_w^+ + K_w^-) (C_c - 0.5) \\ &\quad F/I + M_{NaCl} \{ t_{Na} + t_{Cl} - 1 - (K_+ + K_-) (C_c - 0.5) F/J \} \end{aligned}$$

この式より C_c を求め得るがこの中に含まれる t_{Na} , t_{Cl} , γ_w^+ , γ_w^- , K_+ , K_- , K_w^+ , 及び K_w^- はいずれも C_c の関数であり簡単に求め得ない。

一般にイオン交換膜の真輸率は膜両側液の濃度によって変化するが、いずれか一方側の溶液濃度が支配的である場合がある。⁹⁾ここに述べた膜は他の実験で種々検討した結果、膜にイオンを与える側の溶液濃度、すなわち希釈室濃度が支配的に t_{Na} , t_{Cl} , γ_w^+ , γ_w^- を決定していることが判明した。従って近似的にこれらの値は濃縮液濃度のいかにかわらず一定とし、それぞれ 0.5N 食塩溶液中における値を用いる。そして(15)式右頃の C_c に種々仮定した値を代入して、それに相当する K および K_w を図 4, 図 5 より求めて代

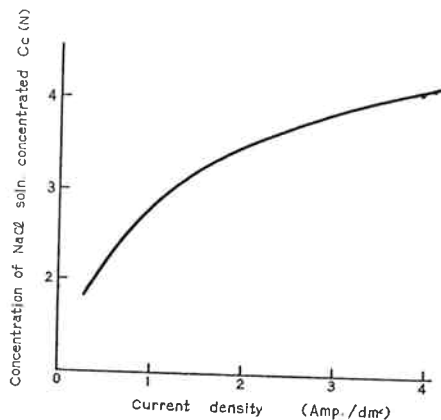


Fig. 11 Concentration of NaCl solution obtained by the stationary electrodiatytic concentration of 0.5N NaCl solution, calculated from equation (15)

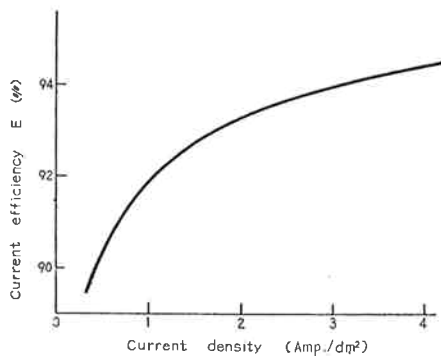


Fig. 12 Current efficiency calculated from equation (8)

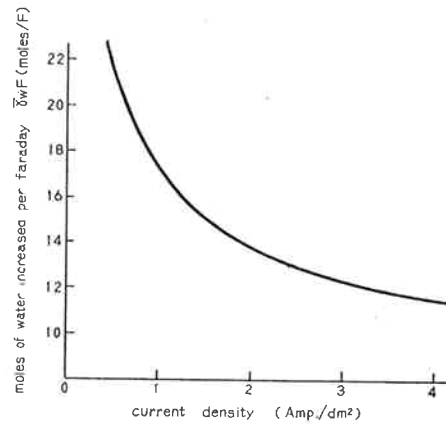


Fig. 13 Moles of water increased per faraday calculated from equation (10)

入し C_c を計算する。仮定した C_c と計算した C_c が一致する点がすなわち濃縮液濃度に相当する。

このようにして求めた定常的濃縮を行った際の濃縮液濃度を図11に示した。また、その際の電流効率および 1 Faraday 当りの水の増加量をそれぞれ(8), (10)式より計算して図12, 13に示した。

4. む す び

当社において量産された陰、陽両イオン交換膜の電気化学的諸性質、すなわち、電気抵抗、拡散速度、滲透速度、静的輸率、真輸率、電気滲透量、限界電流密度、膨潤性等をおもに食塩溶液中で測定した。その結果次に示すような良好な結果を示した。

	濃度 (N)	陽イオン交換膜	陰イオン交換膜
電気抵抗 (ohm-cm ²)	0.5	4.6	6.7
拡散速度係数 (moles/hr. cm ² ΔN)	ΔC=0.5	3×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁶
滲透速度係数 (moles/hr. cm ² ΔN)	ΔC=0.5	11×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴
静的輸率	0.5	0.970	0.975
真輸率	0.5	0.970	0.996
電気滲透量 (moles/F)	0.5	5.5	2.7
限界電流密度 (Amp./dm ²)		0.1	1.2
		1.2	1.3

さらにこれらの結果をもとに、食塩溶液を定常的に濃縮した際取得される濃縮液濃度、電流効率等の計算を行った結果、良好な電流効率でかつ高濃度の濃縮液が得られることが推定された。

文 献

- 1) 永松, 清山, 坂井; 電化24; 79, (1956)
- 2) Oda, Yawataya: Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 673 (1956)
- 3) Stewart, Graydon: J. Phys. Chem., 61, 164

当社製イオン交換膜の電気化学的諸性質

- (1957)
- 4) Kressman, Tye : Disc. Farad. Soc. No. 21, 185 (1956)
- 5) Roseberg, Tirrell : Ind. Eng. Chem., 49, 780 (1957)
- 6) 内野, 中岡, 羽仁, 八幡屋 ; 電化 26, 366, (1958)
- 7) Peers : Disc. Farad. Soc., No. 21, 124 (1956)
- 8) Inter. Crit. Tables, 2, 327
- 9) Kressman, Tye : Trans. Farad. Soc., 55, 1441 (1959)