

イオン交換膜における整流作用

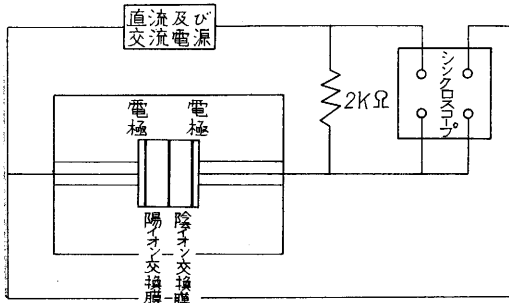
Electrolytic Rectification using Ion-exchange Membranes

妹尾 学・山辺 武郎

近時めざましい発展をとげた半導体，トランジスタは電導キャリアとして電子，正孔をもつが，類似の条件を見出せばイオンをキャリアとする同様の要素を作り得るはずである．生体膜が整流作用を示し，負抵抗をもつことはすでに多くの研究者によって明らかにされ¹⁾，さらに Lovreček ら²⁾ は高分子電解質より成る系に整流作用があることを見出している．この問題はエレクトロンが主役を演ずる electronics に対し，今まで注目されることのなかったイオンを主役とする ionics への道を拓く端緒となると考え³⁾，われわれの研究室でとり扱ってきた，イオン交換膜を用いて研究を開始した．ここではイオン交換膜系の示す整流作用について報告する．

実 験

使用したイオン交換膜はわれわれの試作した不均質膜である⁴⁾．十分に純水を含ませたH形陽イオン交換膜とOH形陰イオン交換膜とを，シリコングリースをうすく塗布してはり合わせ試料とし，ステンレス・スチールを電極として，直流および交流電圧を与え，電流-電圧特性を測定した．測定装置は第1図に示すようで，膜は表面積 1 cm²，厚さ 0.3 mm，水分含量は 56% である．



第1図 測定装置

結果および考察

1. 直流特性 陽イオン交換膜を正極とした場合に比べ，陽イオン交換膜を負極とした場合は，はるかに系の抵抗は高く，著しい整流作用が観測され，順方向と逆方向の電流比は 100 に達する．系の電流電圧静特性を第2図に示した．順方向電流は安定であるが，逆方向電流は必ずしも一定値を示さず，時間の経過とともに多少増大する傾向を示す．測定値は電圧印加後 30 秒で読まれたものである．また逆方向電圧を増大してゆくと，電流値は初め飽和の傾向を示した後，漸次増大する．

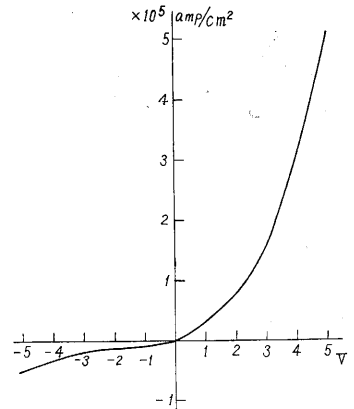
電流 j と電圧 V との関係は(1)式でよく再現され

る．

$$j = j_s(e^{\alpha V} - 1) \quad (1)$$

今の場合， $j_s = 5.0 \times 10^{-1}$ amp/cm²， $\alpha = 0.49$ ．

イオン交換膜系で電導にあずかるものは明らかにイオンであり，今の場合プロトンすなわち H⁺ と，水酸イ



第2図 静特性

オン OH⁻ である．そしてプロトンについてのポテンシャル ϕ_x は距離 x の関数として第3図のように表わされる．ここで I は陽イオン交換膜領域，II は陰イオン交換膜領域を示す．今プロトンの分布が Boltzmann 分布に従うとすると，プロトン濃度 n_x は

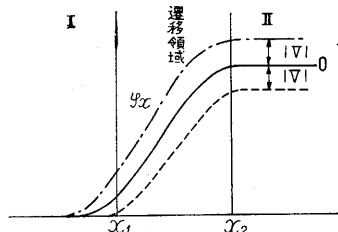
$$n_x = n_0 \exp(-e\phi_x/kT) \quad (2)$$

したがって全プロトン電流 j_x は，駆動電流と拡散電流の和として

$$j_x = e\mu_n n_x \frac{d\phi_x}{dx} + eD_n \frac{dn_x}{dx} = e n_x \frac{d\phi_x}{dx} \left(\mu_n - \frac{e}{kT} D_n \right) \quad (3)$$

バイアス電圧のないときプロトンの易動度 μ_n と拡散定数 D_n の間に Einstein の関係 $\mu_n = (e/kT)D_n$ が成り立つので，この場合全電流は当然 0 となる．ここで e は単位電荷， k はボルツマン定数である．

バイアス電圧 V を順方向にかけるとポテンシャルは第3図の点線で示したようになり，遷移領域における電位差は減少するので，プロトンの駆動電流より拡散電流の方が大きくなる．すなわち遷移領域から II 領域にプロ



第3図 ポテンシャル分布

トンが拡散によって侵入し， $n(x) = n_{II} + \Delta n(x)$ となる．電気的中性が成り立つために OH⁻ も同数だけ増加する．侵入したプロトンはそこに多量にある OH⁻ と結合する．この再結

合速度 $R(x)$ は

$$R(x) = rn(x)m(x) = r(n_{II} + \Delta n(x))(m_{II} + \Delta n(x)) \\ \approx rm_{II}m_{II} + rm_{II}\Delta n(x) \\ = g + (1/\tau_n)\Delta n(x) \quad (4)$$

$m(x)$ は OH^- 濃度で, $m_{II} \gg n_{II}$ である. すなわち再結合速度は熱的生成速度 $g = rm_{II}m_{II}$ より大となり, 陰イオン交換膜領域に注入されたプロトン H^+ は H_2O となって消滅してゆく. ここで $\tau_n = 1/rm_{II}$ はプロトンの領域 II における平均寿命である.

このような状況におけるプロトンの拡散による流れは

$$D_n \frac{dn(x+dx)}{dx} - D_n \frac{dn(x)}{dx} = (R(x) - g)dx$$

すなわち

$$D_n \frac{d^2n(x)}{dx^2} = R(x) - g \quad (5)$$

から与えられる. $x \rightarrow \infty$ で $n(x) = n_{II}$ となる (5) の解は

$$n(x_2) - n_{II} = C \exp\{- (x - x_2)/L_n\} \quad (6)$$

$L_n = \sqrt{\tau_n D_n}$ はプロトンが領域 II に侵入し消滅するまでに進む平均距離である. よってプロトンの運ぶ電流は

$$j_n(x_2) = -e D_n \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=x_2} \\ = \frac{e D_n}{L_n} (n(x_2) - n_{II})$$

となり Boltzmann 分布を仮定すると

$$n(x_2) = n_{II} \exp(eV/kT)$$

よって

$$j_n(x_2) = \frac{e D_n n_{II}}{L_n} \left(\frac{eV}{kT} - 1 \right) \quad (7)$$

OH^- についてもまったく同様で, 添字 n でプロトン H^+ を, m で OH^- を示し区別すると, 全電流は次式で与えられる.

$$j = e \left(\frac{D_n n_{II}}{L_n} + \frac{D_m m_{II}}{L_m} \right) \left(\frac{eV}{kT} - 1 \right) \quad (8)$$

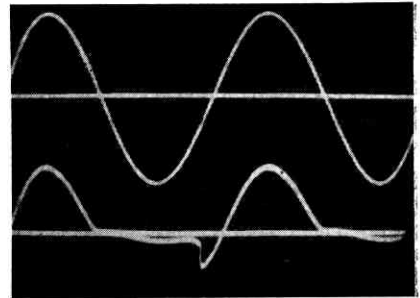
これは p-n 接合ダイオードにたいする Schockley の式である. 逆バイアス電圧が加わったとき, ポテンシャルは第 3 図の鎖線で示したようになり, x_2 でプロトン濃度は $\exp(-e|V|/kT)$ 倍に減るので, これを補うために領域 II からプロトンが拡散によって侵入するが, 領域 II すなわち陰イオン交換膜ではプロトン濃度はきわめて小なので, すぐに飽和し小電流しか流れない.

このような考えは実験事実をよく説明する. (1) 式の定数, および膜の比抵抗 $\rho_I = 5 \times 10^3$, $\rho_{II} = 4.5 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$. から, 再結合速度係数 $r_n = r_m$ とおき各パラメータを評価することができる. 結果は

$$n_I = 4.17 \times 10^{17}, \quad m_I = 8.67 \times 10^9 \text{ cm}^{-3} \\ m_{II} = 8.18 \times 10^{17}, \quad n_{II} = 4.41 \times 10^9 \text{ cm}^{-3} \\ \mu_n = 3.0 \times 10^{-3}, \quad \mu_m = 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec.} \\ D_n = 7.8 \times 10^{-5}, \quad D_m = 4.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

$$\tau_n = 6.6 \times 10^{-12}, \quad \tau_m = 1.3 \times 10^{-11} \text{ sec.} \\ L_n = 2.25 \times 10^{-8}, \quad L_m = 2.4 \times 10^{-8} \text{ cm.} \\ g = 6.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$$

2. 交流特性 極低周波数交流電圧を与えた場合系はきわめて良い整流特性を示す. しかし次の点はきわめて特徴的である. すなわち逆方向から順方向に極性が変わるとき $j-V$ 曲線は原点に明瞭な折点をもつが, 順方向電圧が減少するときにはある有限値で電流 0 となり, 逆電流が流れるようになる. さらに電圧が減少し逆電圧が増大すると, 逆方向電流は初め増大を続けるが, 後急激に減少して小さい飽和値になる. すなわち逆方向部分はヒステリシスを示し, かつ負抵抗類似の部位をもつ. 波形で示すと第 4 図のように順方向から逆方向に変わるときにスパイク状の電流が過渡的に流れる. この挙動は膜電位差および膜-液境界膜の容量に起因すると考えている.



第 4 図 交流波形

振動数が高くなると整流性は劣化する. こ

のとき劣化は逆電圧が増大してゆく部分で特徴的におこり, 逆電圧が減少してゆく部分は 1 kC においてもなお顕著な整流特性を保つ. 振動数増加による劣化の主要な原因は, 系の容量にもとづく容量電流の寄与であろう. 系のもっとも簡単な等価回路として $R-C$ 並列回路を仮定すると, $R = 5 \times 10^3 \text{ ohm}$, $C = 7 \times 10^{-6} \text{ F}$ と測定され, よって $f = 1/2\pi CR = 4.54 \text{ cycle/sec}$. 以上で容量電流が支配的となる.

以上陽陰複合イオン交換膜系の示す整流特性について論じたが, 以上の事実からこの系をプロトン H^+ を正孔, OH^- を電子とみなすことによって, 無機半導体ダイオードとまったく同様に扱うことが明らかである. プロトンを主役と考えれば, H^+ 形陽イオン交換膜はプロトン過剰の p 型半導体に, OH^- 形陰イオン交換膜はプロトン不足の n 型半導体に相当し, このような考え方は従来の化学的概念に少しも矛盾することはない.

測定に当たり種々ご教示いただいた第 2 部森政弘助教授, 梅谷陽二助手に感謝する. (1962 年 7 月 5 日受理)

文 献

- 1) W. F. Floyd, "Modern Aspects of Electrochemistry" (Ed. by J. O'M. Bockris), p. 277., Butterworths Sci. Publ., London 1954.
- 2) B. Lovreček, A. Despic and J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 63, 730, 1960.
- 3) 妹尾 学, 物性, 1, 89, 1960.
- 4) 山辺武郎, 生産研究, 12, 40, 1960.