

多糖類由来電解質膜の溶媒透過挙動と  
プロトン伝導特性

葛西 裕

2010



## 目 次

第 1 章 序 論	1
参考文献	9
第 2 章 硫酸化アルギン酸電解質膜のメタノール透過性とプロトン伝導性	13
2.1 緒 言	13
2.2 実 験	14
2.2.1 試 薬	14
2.2.2 硫酸化アルギン酸膜の作製	14
2.2.3 架橋膜の作製	14
2.2.4 特性評価	16
2.3 結果および考察	18
2.3.1 硫酸基の置換度および膜の溶解性	18
2.3.2 含水率	22
2.3.3 プロトン伝導性	23
2.3.4 メタノール透過性	23
2.3.5 力学特性	25
2.3.6 架橋膜の特性	28
2.4 結 言	31
参考文献	32
第 3 章 硫酸化アルギン酸電解質膜の圧力勾配による溶媒透過挙動	33
3.1 緒 言	33
3.2 実 験	34
3.2.1 試 薬	34
3.2.2 試 料	34

3.2.3	測 定	34
3.3	結果および考察	36
3.3.1	膜の膨潤度	36
3.3.2	膜の溶媒透過挙動	36
3.3.3	膜の構造	43
3.4	結 言	50
	参考文献	51
第 4 章	硫酸セルロース電解質膜のメタノール透過性とプロトン伝導性	53
4.1	緒 言	53
4.2	実 験	54
4.2.1	試 薬	54
4.2.2	硫酸セルロース膜の作製	54
4.2.3	架橋膜の作製	56
4.2.4	特性評価	56
4.3	結果および考察	57
4.3.1	硫酸基の置換度	57
4.3.2	プロトン伝導性	59
4.3.3	メタノール透過性	59
4.3.4	架橋膜の特性	63
4.4	結 言	69
	参考文献	70
第 5 章	架橋スルホエチルセルロース電解質膜のメタノール透過性と プロトン伝導性	71
5.1	緒 言	71
5.2	実 験	72

5.2.1	試 薬	72
5.2.2	スルホエチルセルロースの作製	72
5.2.3	架橋スルホエチルセルロース膜の作製	72
5.2.4	特性評価	74
5.3	結果および考察	76
5.3.1	スルホエチル基の置換度および膜の架橋密度	76
5.3.2	熱安定性, 酸化安定性および力学特性	79
5.3.3	プロトン伝導性	85
5.3.4	メタノール透過性	91
5.4	結 言	96
	参考文献	97
第 6 章	総 括	99
	論文リスト	103
	謝 辞	106



# 第1章 序 論

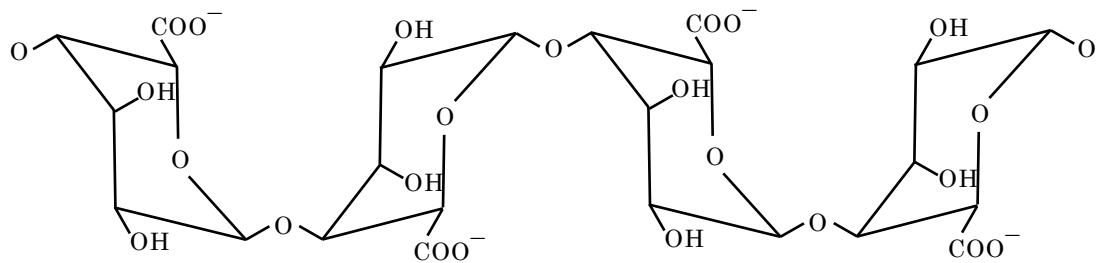
多糖類は多くの単糖類がグリコシド結合によって重合した高分子化合物であり，陸上高等植物および海藻中に多量に含まれ動物や微生物中に広く分布している．代表的な多糖類として，動物の支柱や皮膜をなし構造多糖と呼ばれるセルロースやキチン，および動植物のエネルギー源となり貯蔵多糖と呼ばれるデンプンやグリコーゲンがある<sup>1)</sup>．他の主な多糖類としては，植物に含まれるペクチン，グルコマンナンやガラクトマンナン，褐藻類に含まれるアルギン酸，紅藻類に含まれるカラギーナンやアガロース，動物の結合組織に多く存在するヒアルロン酸やコンドロイチン硫酸といったグリコサミノグリカン，微生物が生産するプルランやカードランがある．これらの他にも数多くの多糖類が存在しており，現在でも動植物や菌類がつくり出す新たな多糖類が発見され，それらの構造や生理活性が調べられている<sup>2)~7)</sup>．多糖類は，量的に豊富，安価で低コスト，多くの地域で多様な動植物から入手可能，親水性，改質可能といった特徴を有する再生可能な原材料であり，生物学的な面では非毒性，生体適合性，生分解性といった特徴を有している<sup>8)</sup>．そのため多糖類は工業的にも重要な役割を占めており，食品分野では食品そのものとしてだけでなく増粘剤，ゲル化剤，安定剤として，化粧品分野では粘度調整剤や保湿剤として，医薬品分野では薬剤，ドラッグデリバリーシステムの担体や医用材料として利用されている．この他にも，紙パルプや繊維分野など様々な分野で利用されている．

多糖類は地球上で大量に生産されるため，多糖類を含む動植物は古来より食料，エネルギー源，建築物や衣類などの材料として利用され人類にとっての生活資源であった．19世紀以降は，化石燃料の利用が増大し石油化学工業が発展すると，エネルギー源や材料としての利用の中心は石炭・石油，合成樹脂へと代わることとなった．しかし，化石燃料の消費量の増大に伴う資源の枯渇や価格の高騰，大気中の二酸化炭素濃度の上昇が認識され始めると，再生可能資源である多糖類を含むバイオマスを化石燃料に代わるエネルギー源と

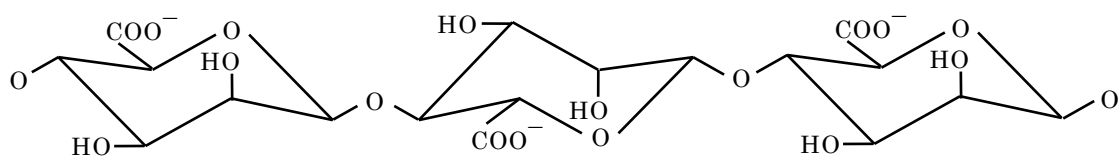
して利用する試み<sup>9)</sup>や、多糖類を生分解性樹脂などの材料として利用する試み<sup>10)~12)</sup>が盛んになってきている。多糖類をイオン伝導体として利用することによりバイオセンサー、アクチュエーター、腐食防止、太陽電池、バッテリー、燃料電池などに適用する検討も行われている。これらの試みでは、マトリックスとして多糖類や多糖類誘導体、もしくはそれらと他の高分子化合物とのブレンド物を用い、イオンをドーピングすることによりイオン伝導性が付与されている<sup>13)</sup>。例としてデンプン<sup>14)</sup>、キチンを脱アセチル化したキトサン<sup>15)</sup>、カラギーナンおよびアガロース<sup>16)</sup>、プルラン<sup>17)</sup>等を用いた研究が報告されており、後に詳述するようにアルギン酸やセルロースを用いた検討も行われている。このように、再生可能で豊富に存在する資源である多糖類を石油に代わる資源としていかに利用するかは、エネルギー問題や環境問題の面からも重要な課題である。

多糖類の中でもアルギン酸はコンブやワカメなどの褐藻類に多量に含まれているために入手が容易であり、製膜しやすいため膜の材料として適している多糖類である。アルギン酸はFig. 1-1に示すように、 $\beta$ -1,4結合した $\beta$ -D-マンヌロン酸からなるMブロックと $\alpha$ -1,4結合した $\alpha$ -L-グルロン酸からなるGブロック、およびマンヌロン酸とグルロン酸が交互に結合したMGブロックによって構成されている直線状の多糖である<sup>18)~20)</sup>。アルギン酸は褐藻類の細胞間粘質多糖であり、その含有量は乾燥体の50%近くに達することもある<sup>21)</sup>。生産量は世界全体で年約3.5万トンであり、工業的には、食品の増粘安定剤やゲル化剤、歯科印象剤、飼料の粘結剤、化粧品原料、繊維用捺染糊剤などの用途に利用されている<sup>22)</sup>。また、生体適合性、低免疫原性、カルシウム存在下でのゲル形成といった特徴を有することから、アルギン酸をカプセル・ビーズ・繊維・膜などの形に成形し、細胞組織工学、薬物の搬送媒体、細胞や酵素の封入体等への利用の検討がなされている<sup>23)</sup>。イオン伝導性を付与したアルギン酸を電解質として用いた研究も行われている。例えば、アルギン酸とポリ(1-ビニルイミダゾール)とのブレンド物のバイオセンサ<sup>24)</sup>やバイオリアクタ<sup>25)</sup>への適用性が調べられている。また、アルギン酸を1,2,4-トリアゾール<sup>26)</sup>、キトサン<sup>27)</sup>、ポリビニルアルコール<sup>28)</sup>、イミダゾール<sup>29)</sup>などと複合化した膜が作製され燃料電池用の高分子

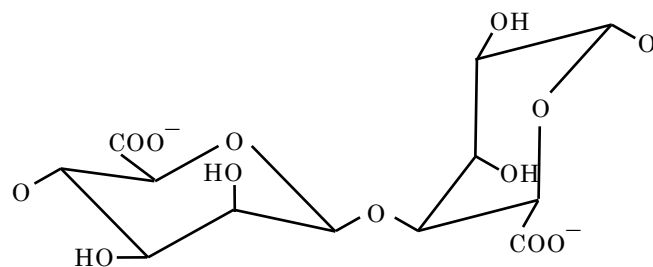




(a)

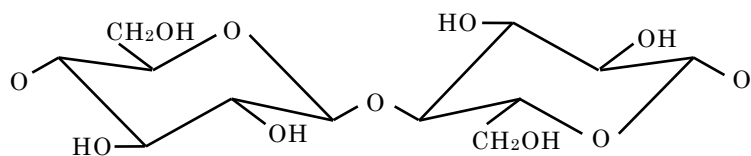


(b)



(c)

**Fig. 1-1.** Chemical structure of repeating units of alginates: (a)  $\alpha$ -L-guluronic acid (G); (b)  $\beta$ -D-mannuroic acid (M); (c) alternating  $\alpha$ -L-guluronic acid and  $\beta$ -D-mannuroic acid (GM).



**Fig. 1-2.** Chemical structure of cellulose.

電解質膜への応用が検討されている。

セルロースは地球上に最も多量に存在する多糖類であり、年間生産量は 1,000 億トン以上といわれている。自然界に多量に存在するセルロースの積極的な利用が資源の有効活用の面から期待されている。セルロースは植物の細胞壁に存在し、Fig. 1-2 に示すように $\beta$ -D-グルコースが $\beta$ -1,4 グリコシド結合した構造を持つ直線状の多糖である。セルロースは繊維状の構造を有し、高い力学的強度を示す。環境面に関してセルロースは、生分解性や生体に対する高い安全性を有し、リサイクル可能であるという特徴がある<sup>30)</sup>。

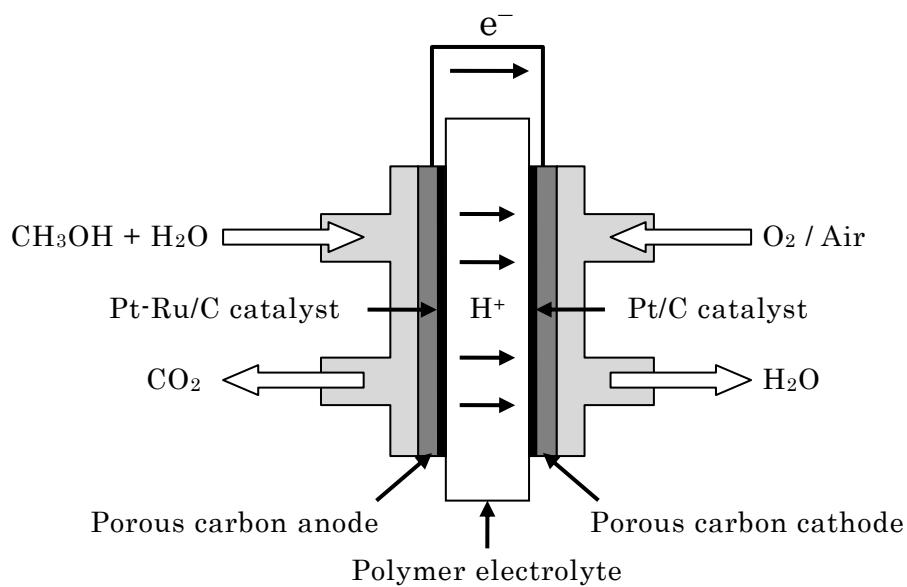
セルロースは建築材料などの木材や紙パルプとして多く利用されている。一方で、セルロースの構成グルコース単位にあるヒドロキシ基が様々な官能基に置換されたセルロース誘導体も工業的に広く利用されている<sup>31)</sup>。例えば、ニトロセルロース、酢酸セルロース、メチルセルロースなどのアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース (HEC) などのヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロースといったセルロース誘導体が塗料、繊維、建築土木、食品、化粧品などの様々な分野で使用されている。また、セルロース特有の性質を利用した高機能性材料の研究も行われている。例えば、光学的等方性を利用した偏光板用途の三酢酸セルロース、セルロース系生分解性プラスチック、血しょうからウイルスを除去する精密ろ過中空糸膜などが実用化されている<sup>32)</sup>。また、セルロース誘導体をイオン伝導性の電解質として利用する検討も盛んに行われている。例として、

酢酸セルロース<sup>33)</sup>、ポリエチレンオキシド (PEO) をグラフト重合した HEC<sup>34)</sup>、HEC と PEO のブレンド<sup>35)</sup>などに対し LiClO<sub>4</sub> をドーブした電解質が挙げられる。

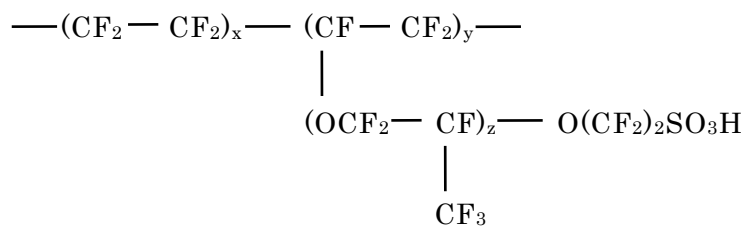
イオン伝導性の電解質の応用として最近注目されているのが固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用の高分子電解質膜である。PEFC はエネルギー変換効率がよく、燃料に水素を用いれば排出されるのは水のみで汚染物質の発生のないクリーンな装置であることから、省エネルギーや環境問題の観点から注目されている<sup>36)</sup>。PEFC の一種である直接メタノール形燃料電池 (DMFC) は燃料としてメタノールを直接供給する方式の燃料電池である。DMFC は水素を貯蔵するためのタンクや水素を発生させるための改質器を必要としないため小型・軽量化が可能であり、ノートパソコンや携帯電話などの小型電子機器用の電源としての利用が期待されている。DMFC の基本構造の模式図を Fig. 1-3 に示す。高分子電解質膜を電極ではさんだ構造であり、アノード側にメタノール (水溶液) が供給され、カソード側に酸素 (空気) が供給される。アノードとカソードの反応は (1.1) 式および (1.2) 式で、全反応は (1.3) 式で表され、電池の標準起電力は 1.21V である。



DMFC 用の電解質膜には高プロトン伝導性に加えて低メタノール透過性が必要とされる。アノードに供給された燃料のメタノールが電解質膜を透過することによりカソードに達してしまうと、酸素と直接反応して燃料の利用効率の低下やカソードの電位の低下が生じるためである。DMFC 用の電解質膜としてはパーフルオロスルホン酸膜である Nafion<sup>®</sup> (DuPont) が主に用いられている。Fig. 1-4 に示すように Nafion<sup>®</sup> の構造は疎水性のフルオロカーボン骨格と先端部に親水性のイオン性基であるスルホン酸基を有するパーフルオロエーテル側鎖からなる。Nafion<sup>®</sup> は優れた化学的安定性と高いプロトン伝導性を有しているが、高メタノール透過性であることや高コストであることが DMFC に用いる場合の課題となっている。Nafion<sup>®</sup> のこれらの課題を克服するためにメタノール透過の低減や低



**Fig. 1-3.** Schematic of direct methanol fuel cell (DMFC).



**Fig. 1-4.** Chemical structure of Nafion<sup>®</sup>.

コスト化を目指した多くの電解質膜の研究がなされている<sup>37)~39)</sup>。

多糖類は親水性であることから、アルコール水溶液から水の分離膜としての検討がなされている<sup>40)~42)</sup>。この多糖類の特性を利用し、低メタノール透過性の DMFC 用電解質膜を指向した研究が行われている。例えば、カチオン性高分子であるキトサンとアニオン性高分子とのポリイオンコンプレックス膜が挙げられ、アニオン性高分子としてアルギン酸<sup>27)</sup>、ポリアクリル酸<sup>43)</sup>、アクリル酸-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体<sup>44)</sup>が用いられている。キトサン/硫酸複合膜<sup>45)</sup>、キトサン/ヘテロポリ酸複合膜<sup>46),47)</sup>、キトサン/ポリビニルアルコール複合膜またはアルギン酸/ポリビニルアルコール複合膜<sup>28)</sup>なども報告されている。しかし、いずれの膜もメタノールの透過抑制に関してはある程度の成功を収めているが、DMFC 用の電解質膜としては十分なプロトン伝導性が得られていない。

多糖類にプロトン伝導性を付与するためには、主鎖に硫酸基やリン酸基などの強酸性のプロトン伝導性の置換基を導入する方法が考えられる。多糖類は主鎖上に多くのヒドロキシ基を有しているため、これらの置換基を高濃度で導入することが可能である。これまで行われた研究では、他の高分子化合物や酸性の物質との複合化により多糖類にプロトン伝導性を付与している例が多く、多糖類自体にプロトン伝導性の置換基を導入している研究はほとんどない。また、メタノール透過を低減させる方法として、炭化水素系電解質膜に対して架橋剤<sup>48)</sup>や紫外線照射<sup>49)</sup>による架橋、フッ素系電解質膜に対して放射線<sup>50)</sup>による架橋などが試みられ、メタノール透過が抑制されたことが報告されている。多糖類電解質膜についても分子間の架橋によって膜の膨潤を抑制することによりメタノール透過性の低減が可能であると考えられる。さらに架橋は膜の機械強度や化学的安定性の向上をもたらすことが期待できる。

以上の観点から、強酸性の置換基が導入された多糖類の架橋膜は、高いプロトン伝導性と低メタノール透過性を示すことが期待される。このような多糖類膜は生分解性であるため廃棄時に環境への悪影響を及ぼすことがなく、低コストで環境に害のない DMFC が構

築可能となると考えられる。本論文は、アルギン酸誘導体およびセルロース誘導体の電解質膜を作製し膜のメタノール透過挙動やプロトン伝導特性を詳細に調べ、多糖類を材料とした DMFC 用電解質膜の設計指針に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。

以下に本論文の各章の概要を記す。第 2 章では、硫酸化アルギン酸の電解質膜およびその架橋膜を作製し、硫酸基濃度および架橋度がプロトン伝導性およびメタノール透過性に及ぼす効果を考察する。第 3 章では、硫酸化アルギン酸電解質膜の圧力勾配下でのメタノール水溶液透過挙動を調べ、透過特性と膜の構造との関係を検討する。第 4 章では、再生セルロース膜から硫酸セルロース電解質膜およびその架橋膜を作製し、含水率、プロトン伝導性およびメタノール透過性に対する硫酸基濃度および架橋度の影響を考察する。第 5 章では、架橋スルホエチルセルロース電解質膜を作製し、膜の熱的・化学的安定性、力学強度、含水率、プロトン伝導度およびメタノール透過性を評価し、架橋の効果について考察する。第 6 章では本論文の全体を総括する。

## 参考文献

- 1) 阿武喜美子, 瀬野信子, “糖化学の基礎”, 講談社, 東京 (1984), p. 117.
- 2) R. Yu, Y. Yin, W. Yang, W. Ma, L. Yang, X. Chen, Z. Zhang, B. Ye, and L. Song, *Carbohydr. Polym.*, **75**, 166 (2009).
- 3) A. Togola, K. H. Naess, H. Barsett, T. E. Michaelsen, B. S. Paulsen, A. Togola, and D. Diallo, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 280 (2008).
- 4) D. Luo, and B. Fang, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 376 (2008).
- 5) G. Tommonaro, R. De Prisco, B. Nicolaus, A. Poli, C. S. Segura Rodriguez, M. Santillana, and B. Immirzi, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 7427 (2007).
- 6) Y. He, Z. Shen, T. Xi, C. Liu, Y. Chen, A. Ji, and Q. Yao, *J. Biosci. Bioeng.*, **104**, 111 (2007).
- 7) M. Zhang, S. W. Cui, P. C. K. Cheung, and Q. Wang, *Trends Food Sci. Technol.*, **18**, 4 (2007).
- 8) G. Crini, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 38 (2005).
- 9) 河本晴雄, 江原克信, 坂志朗, 鮫島正浩, 小木知子, “バイオマス・エネルギー・環境”, 坂志朗編, アイピーシー, 東京 (2001), pp. 235-322.
- 10) A. Gandini, *Macromolecules*, **41**, 9491 (2008).
- 11) P. C. Srinivasa, and R. N. Tharanathan, *Food Rev. Int.*, **23**, 53 (2007).
- 12) L. Yu, K. Dean, and L. Li, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 576 (2006).
- 13) V. L. Finkenstadt, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **67**, 735 (2005).
- 14) L.V.S. Lopes, D.C. Dragunski, A. Pawlicka, and J.P. Donoso, *Electrochim. Acta*, **48**, 2021 (2003).
- 15) M. Z. A. Yahya, and A. K. Arof, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1191 (2002).
- 16) M. Kaneko, and T. Hoshi, *Chem. Lett.*, **32**, 872 (2003).
- 17) H. Yoshida, F. Takei, and N. Sawatari, *Fujitu Sci. Tech. J.*, **38**, 39 (2002).

- 18) O. Smidsrod, A. Haug, and B. Larsen, *Acta. Chem. Scand.*, **20**, 1026 (1966).
- 19) A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen, and O. Smidsrod, *Acta. Chem. Scand.*, **21**, 768 (1967).
- 20) B. Larsen, O. Smidsrod, A. Haug, and T. Painter, *Acta. Chem. Scand.*, **23**, 2375 (1969).
- 21) 佐藤貴哉, “天然・生体高分子材料の新展開”, シーエムシー出版, 宮本武明, 赤池敏宏, 西成勝好編, 東京 (2000), p. 69.
- 22) 山田信夫, “海藻利用の科学”, 成山堂書店, 東京 (2000), pp. 92-93.
- 23) M. Rinaudo, *Polym. Int.*, **57**, 397 (2008).
- 24) M. Kartal, S. K. Kayahan, L. Toppare, and A. Bozkurt, *Polym. J.*, **41**, 46 (2009).
- 25) M. Kartal, S. K. Kayahan, L. Toppare, and A. Bozkurt, *Talanta*, **77**, 659 (2008).
- 26) S. T. Guenday, and A. Bozkurt, *Polym. J.*, **40**, 104 (2008).
- 27) B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1859 (2005).
- 28) B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1154 (2005).
- 29) M. Yamada and I. Honma, *Polymer*, **45**, 8349 (2004).
- 30) 磯貝明, “セルロースの科学”, 朝倉書店, 磯貝明編, 東京 (2003), p. 1.
- 31) 上出健二, 岡島邦彦, “機能性セルロース”, シーエムシー出版, 東京 (2003), p. 50.
- 32) 井上敏雄, “セルロースの事典”, セルロース学会編, 朝倉書店, 東京 (2000), pp. 409-410.
- 33) M. Selvakumar, and D. Krishna Bhat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 594 (2008).
- 34) A. M. Regiani, G. O. Machado, J. F. LeNest, A. Gandini, and A. Pawlicka, *Macromol. Symp*, **175**, 45 (2001).
- 35) C. E. Tambelli, J. P. Donoso, A. M. Regiani, A. Pawlicka, A. Gandini, and J. F. LeNest, *Electrochim. Acta*, **46**, 1665 (2001).
- 36) 工藤徹一, 山本治, 岩原弘育, “燃料電池”, 内田老鶴圃, 東京 (2005), pp. 1-5.



- 37) V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, and J. Zhang, *J. Power Sources*, **169**, 221 (2007).
- 38) N. W. Deluca and Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2201 (2006).
- 39) J. Roziere and D. J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 503 (2003).
- 40) D. A. Devi, S. Sridhar, S. S. Jawalkar, T. M. Aminabhavi, and B. Smitha, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 993 (2007).
- 41) S. Kim, K. Lee, and K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5781 (2006).
- 42) G. Yang, L. Zhang, and T. Peng, *J. Membr. Sci.*, **175**, 53 (2000).
- 43) B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *Macromolecules*, **37**, 2233 (2004).
- 44) Z. Jiang, X. Zheng, H. Wu, J. Wang, and Y. Wang, *J. Power Sources*, **180**, 143 (2008).
- 45) P. Mukoma, B. R. Jooste, and H. C. M. Vosloo, *J. Membr. Sci.*, **243**, 293 (2004).
- 46) Z. Cui, C. Liu, T. Lu, and W. Xing, *J. Power Sources*, **167**, 94 (2007).
- 47) Z. Cui, W. Xing, C. Liu, and J. Liao, *J. Power Sources*, **188**, 24 (2009).
- 48) H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim, *J. Membr. Sci.*, **285**, 432 (2006).
- 49) J. Ishikawa, S. Fujiyama, K. Inoue, T. Omi, and S. Tamai, *J. Membr. Sci.*, **298**, 48 (2007).
- 50) 澤田真一, 八卷徹也, 浅野雅春, 吉田 勝, 高分子論文集, **63**, 149 (2006).



## 第2章 硫酸化アルギン酸電解質膜のメタノール透過性とプロトン伝導性

### 2.1 緒言

アルギン酸は Fig. 1-1 に示すように、 $\beta$ -D-マンヌロン酸と  $\alpha$ -L-グルロン酸が 1,4 結合した直線状の構造の多糖類であり、アルギン酸およびその塩が食品工業や医療分野で利用されている。アルギン酸はカルシウムイオンなどの 2 価の陽イオンの存在下でゲル化する<sup>1)</sup>が、酸性条件下においてはカルボキシ基間の水素結合によってアルギン酸単独で物理ゲルを形成する<sup>2)</sup>ことが知られている。そのため、アルギン酸をキャスト法等により製膜後、酸溶液に浸漬しゲル化させることにより水に不溶な電解質膜を作製することが可能である。また、アルギン酸は親水性を有することから、パーベーパーレーション法によるアルコール水溶液からの水の分離膜材料としての検討が行われている<sup>3)~5)</sup>。このような親水性の高いアルギン酸にプロトン伝導性の硫酸基を導入した硫酸化アルギン酸は、低メタノール透過性の直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 用の電解質膜材料としての可能性を有すると考えられる。アルギン酸の DMFC 用電解質膜への応用を研究した例としてはアニオン性高分子であるアルギン酸とカチオン性高分子であるキトサンとのポリイオンコンプレックス膜<sup>6)</sup>、ポリビニルアルコールとアルギン酸との複合膜<sup>7)</sup>が報告されているが、アルギン酸とその誘導体自体を電解質膜として検討した例はほとんどない。また、メタノール透過性の低減法として電解質膜に架橋を導入することが試みられている。例えば、炭化水素系電解質膜に対して架橋剤<sup>8)</sup>や紫外線照射<sup>9)</sup>による架橋、フッ素系電解質膜に対して放射線<sup>10)</sup>による架橋などによりメタノール透過が抑制されたことが報告されている。

本章はアルギン酸のプロトン伝導性を増大させるために硫酸基の導入を行い、硫酸基の導入量の異なる硫酸化アルギン酸電解質膜を作製し、膜のプロトン伝導度、含水率およびメタノール透過性を評価する。また、メタノール透過のさらなる抑制を目的として、グル

タールアルデヒドによって架橋した硫酸化アルギン酸電解質膜を作製し同様の評価を行う。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬

アルギン酸ナトリウム (AANa), ジメチルスルホキシド (DMSO), 三酸化硫黄ピリジン錯体 ( $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ ), およびグルタルアルデヒドは和光純薬工業 (株) から購入したものをそのまま用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。

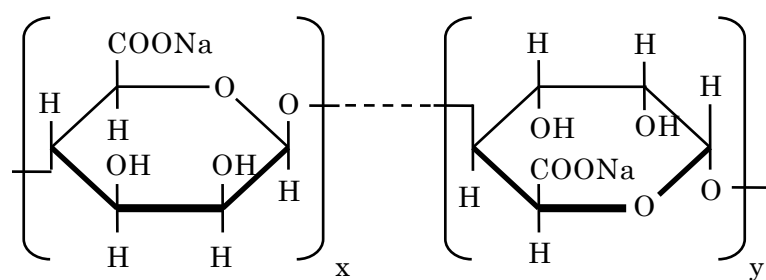
### 2.2.2 硫酸化アルギン酸膜の作製

AANa の硫酸化はプルランに対して行われた方法<sup>11)</sup>を参考にして行った。この反応スキームを Scheme 2-1 に示す。DMSO に AANa を 2g と所定量の  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  を加え、かくはんしながら 40°C で 5 時間硫酸化反応を行った。主鎖に導入される硫酸基の置換度を変えるために、AANa の構成単糖に対する  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  のモル比 ( $n$ ) を 1~3 まで変化させた。得られた反応混合物にエタノールを加え、析出した沈殿物をろ別した。この沈殿物を蒸留水に加え、水酸化ナトリウム水溶液で中和し溶解させた後、3 日以上透析を行い、凍結乾燥することにより硫酸化アルギン酸ナトリウム (ASNa) を得た。

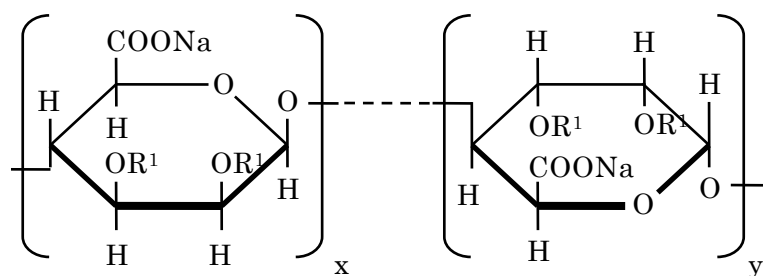
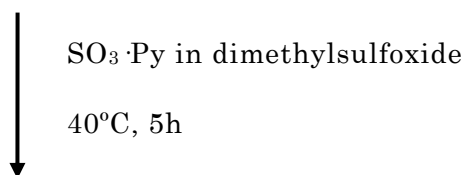
電解質膜はキャスト法により作製した。AANa または ASNa の約 2wt% 水溶液をシャーレに流し込み、室温にて 1 日以上乾燥することにより電解質膜を得た。この膜を 0.5N 塩酸溶液に 2 時間浸漬しナトリウムイオンを水素イオンにイオン交換することにより硫酸化アルギン酸 (AS) 電解質膜を作製した。得られた膜は蒸留水で十分洗浄し試験に供した。

### 2.2.3 架橋膜の作製

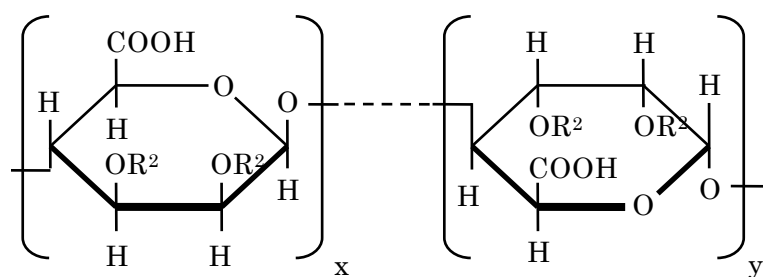
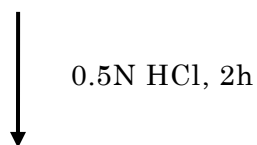
アセトンと 25wt% グルタルアルデヒド水溶液を 4:1 の体積比で混合し、さらに 0.1N の酸濃度になるように塩酸溶液を加え架橋反応溶液とした。キャスト法により作製した AANa 膜および ASNa 膜をこの反応溶液に浸漬し、25°C にて 24 時間架橋反応を行った。この架橋膜を 0.5N 塩酸溶液に 2 時間浸漬後、蒸留水で十分洗浄し試験に供した。なお、架橋膜は試料名の前に CL を付けて表す。



Sodium alginate (AANa)

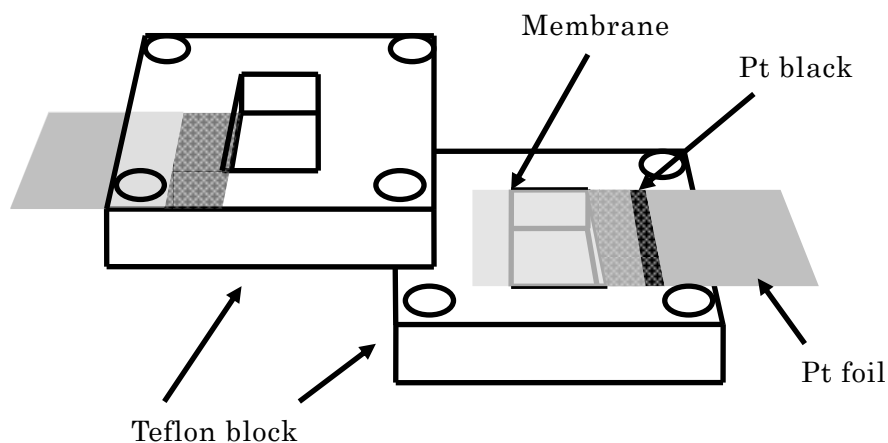


Alginate sulfate, sodium salt (ASNa)



Alginate sulfate (AS)

**Scheme 2-1.** Preparation of alginate sulfate.  $\text{R}^1$  denotes H or  $\text{SO}_3\text{Na}$  and  $\text{R}^2$  represents  $\text{SO}_3\text{H}$  or H.



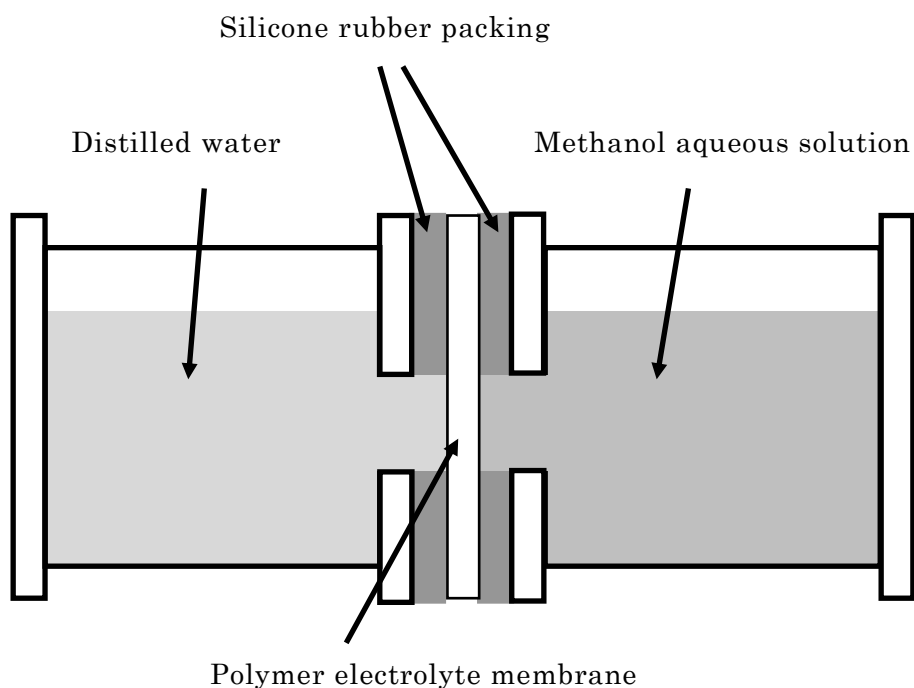
**Fig. 2-1.** Schematic diagram of proton conductivity measurements of membranes.

#### 2.2.4 特性評価

各試料に含まれる硫黄の含量を（株）島津製作所製蛍光 X 線分析装置（EDX-800HS2）を用いて管電圧 15kV にて測定した。また，電解質のフーリエ変換赤外分光（FT-IR）測定を（株）パーキンエルマー製 FT-IR 分光光度計（Spectrum One）を用いて ATR 法により  $650\sim 4000\text{cm}^{-1}$  の範囲で  $4\text{cm}^{-1}$  の分解能で行った。

電解質膜のイオン交換容量（IEC;  $\text{mequiv g}^{-1}$ ）は滴定法により測定した。電解質膜を飽和塩化ナトリウム水溶液に少なくとも 2 時間以上浸漬し，膜の水素イオンをナトリウムイオンに置換した。この溶液をフェノールフタレインを指示薬として 0.02N 水酸化ナトリウム水溶液にて滴定した。IEC は乾燥膜重量当りの交換基のミリモル当量で表した。

電解質膜を室温にて蒸留水またはメタノール水溶液に 24 時間浸漬することにより平衡



**Fig. 2-2.** Schematic diagram of the measurement for methanol permeability of the membranes.

膨潤させ、膜の含水時または含溶媒時の重量 ( $W_s$ ) を測定した。その後、室温にて 24 時間真空乾燥を行い乾燥時の重量 ( $W_d$ ) を測定した。電解質膜の蒸留水に対する含水率またはメタノール水溶液に対する含溶媒率 ( $Q$ ) は次式を用いて算出した。

$$Q = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (2.1)$$

各膜のプロトン伝導度は Solartron Inc. 製インピーダンスアナライザー (SI-1260) を用いて、室温にて 0.1~100kHz の周波数範囲で交流インピーダンス法により測定した。吸水状態の電解質膜を Fig. 2-1 に示すような白金黒をめっきした白金はく電極を備えたテフロンセルに挟み込み、測定セルの窓に蒸留水を満たし膜面方向の抵抗 ( $R$ ) を測定した。プロトン伝導度 ( $\sigma$ ) は次式を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (2.2)$$

ここで、 $L$ は電極間距離、 $A$ は膜の断面積である。なお、測定試料の膜厚は40～88 $\mu\text{m}$ であった。

電解質膜のメタノール透過係数 ( $P_M$ ) は膜を透過するメタノール量を測定することにより求めた。Fig 2-2 に示すようなアクリル樹脂製 H 型セル間に吸水状態の膜を挟み込み、一方のセルに蒸留水を入れ、他方のセルには 3M, 10M および 18M のメタノール水溶液を入れ 25 $^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中に静置した。セル間の開口部は直径 16mm であり、セルの容量は 50ml であった。1 時間後に蒸留水中に溶出したメタノール量を熱伝導検出器を備えた (株) 島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14B を用いて測定した。なお、測定試料の膜厚は吸水時に 45～75 $\mu\text{m}$  であった。

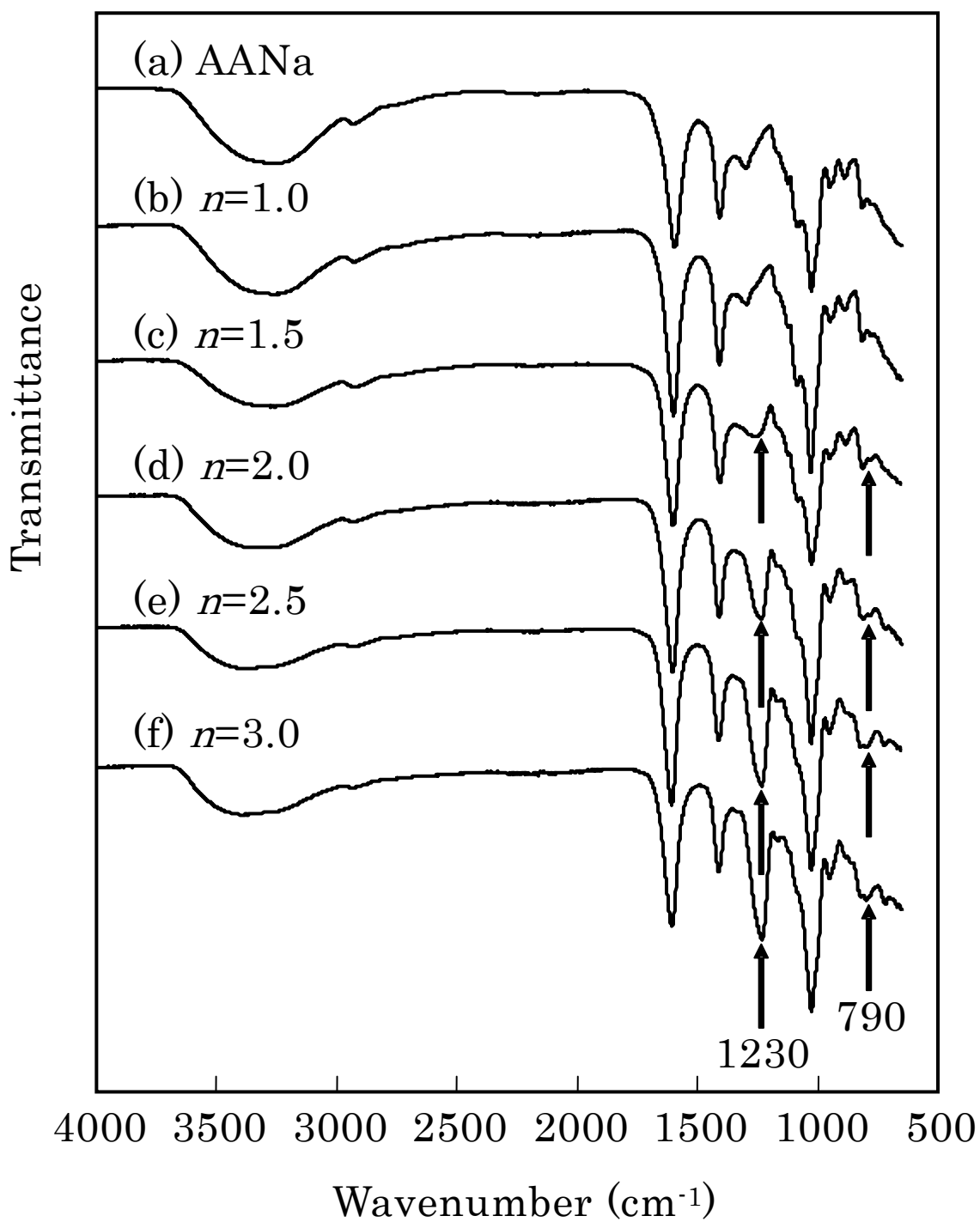
圧縮試験は Stable Micro Systems Ltd. 製テクスチャーアナライザー (TA. XTplus) を用いて室温にて圧縮速度 10 $\mu\text{m s}^{-1}$  にて、ひずみ 20% まで行った。試験は純水、18M メタノール水溶液およびメタノールにて十分に膨潤させた膜を円形 (直径 5.4mm) に打ち抜き、3 枚積層 (膜厚 279～310 $\mu\text{m}$ ) させて行った。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 硫酸基の置換度および膜の溶解性

AANa および硫酸化反応における  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  のモル比 ( $n$ ) が 1 から 3 で作製した ASNa の FT-IR スペクトルを Fig. 2-3 に示す。硫酸化反応を行うことにより  $n=1.5$  以上の ASNa では 1230 $\text{cm}^{-1}$  と 790 $\text{cm}^{-1}$  付近に、それぞれ S=O 伸縮振動と S-O 伸縮振動に基づく新たな吸収ピークが観察された<sup>12)</sup>。しかし、 $n=1$  においてはこれらの吸収ピークは観察されず、硫酸基はほとんど導入されなかった。硫酸基の吸収ピークは  $n=1.5$  から 3 にかけて増加しており硫酸基が定量的に導入された。これにより硫酸化反応に用いる  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  量を変えることにより、硫酸基の置換度が異なる ASNa が作製可能であることがわかった。





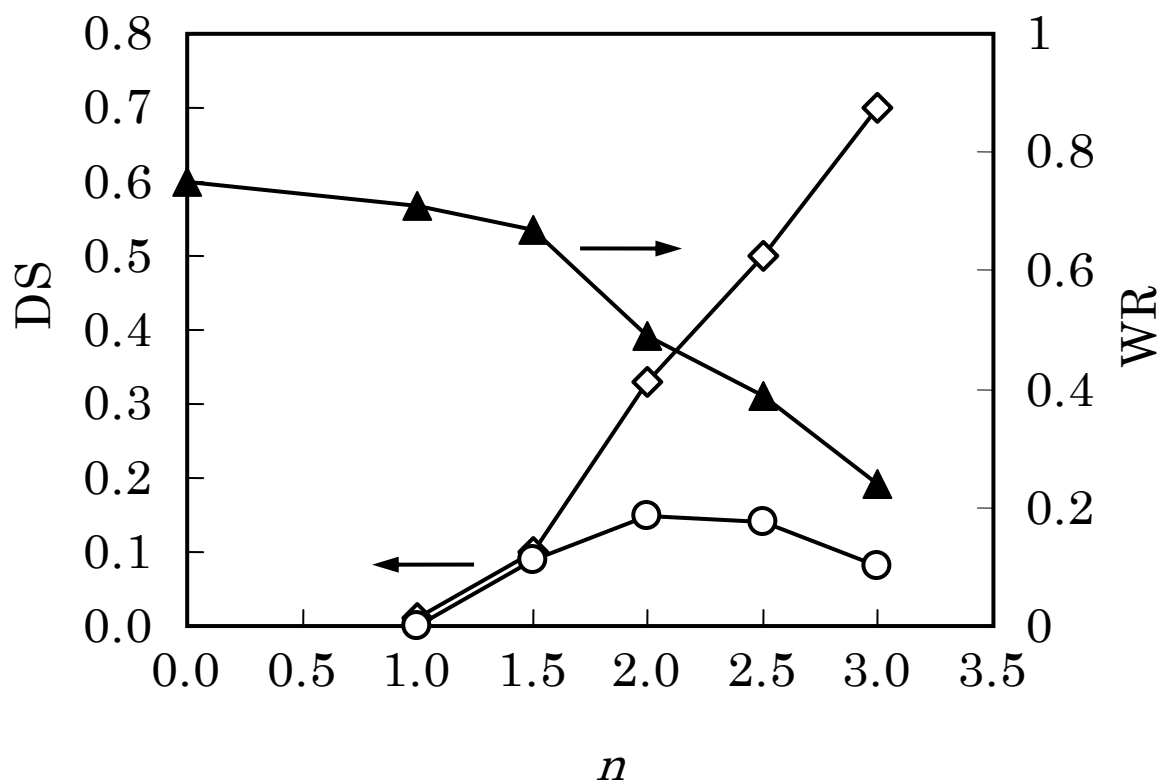
**Fig. 2-3.** FT-IR spectra of (a)AANa and ASNa prepared with molar ratio of  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  to the component monosaccharide of AANa ( $n$ ):(b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0, (e) 2.5, (f) 3.0.

元素分析により各 ASNa および AS 膜に含まれる硫黄の量を測定し、含まれる硫黄の量からアルギン酸の構成単糖当りの硫酸基の置換度 (DS) を求めた。  $n$  と DS の関係を Fig. 2-4 に示す。 ASNa では  $n=1$  以上で DS が単調に増加し始め、  $n=3$  では 0.70 に達し、  $n=1$  以上で DS はモル比に比例して増加した。 この結果は FT-IR による測定結果と一致した。 AS 膜の DS は、  $n$  が 1 を超えると ASNa と同様に増加し始めたが、  $n=2$  から 2.5 の領域では約 0.15 で一定であり、さらに  $n$  が増えると減少した。 ASNa と AS 膜の DS の値は  $n=1.5$  以上の領域で異なり、 ASNa が高い値を示した。

各 AS 膜の塩酸溶液によるイオン交換操作前後の重量を測定し、イオン交換前の重量に対するイオン交換後の重量の割合 (WR) を求めた。 WR と  $n$  との関係を Fig. 2-4 に示す。 硫酸化反応を行っていない AA 膜では WR は 0.75 であるが、  $n$  が増加するにしたがって単調に減少し、  $n=3$  では 0.24 となった。 このようにイオン交換前後で膜の重量減少が生じ、ナトリウムイオンから水素イオンへのイオン交換による減少量以上に重量減少が生じていることから、 ASNa の一部がイオン交換後にゲル化せずに溶解したことがわかる。 さらに、その溶解量は DS の大きい ASNa ほど大きく、 ASNa は硫酸基の導入により親水性が高くなるとゲル化しにくくなるものと考えられる。

ASNa は  $n$  に応じて DS が増加するのに対し、 AS 膜では DS が極大を示すことから、 AS が溶解せずにゲルとして存在できる DS の上限は極大値を示したおよそ 0.15 であることがわかった。 また、  $n=2.5$  以上で AS 膜の DS が減少したのは、酸性条件では AA の加水分解が生じて分子量が低下すること<sup>13)</sup>、また低分子量の AA ほどゲル化せずに溶解しやすくなること<sup>14)</sup>から、高  $n$  の硫酸化反応では AS の分子量の低下が生じることにより AS のゲル化能が低下し、膜の溶解性が増したと考えられる。

各 AS 膜の DS および IEC の値を Table 2-1 にまとめる。 Table 2-1 に示すように、 AS 膜を硫酸基濃度の高低によって、 AS-L (DS=0.08, 0.09) および AS-H (DS=0.14, 0.15) に大別した。 また、試料コード末尾の数字は各系列 (L, H) 中での IEC の大きさによる順序を表す。



**Fig. 2-4.** Molar ratio of  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  ( $n$ ) dependence of DS and WR which is the weight ratio of alginic acid or alginate sulfate membranes after ion-exchange to their sodium salt membranes: ◇, DS of ASNa; ○, DS of AS; ▲, WR.

**Table 2-1.** Molar ratio of SO<sub>3</sub>·Py, DS, IEC, water uptake, and proton conductivity of the membranes

Sample	Molar ratio of		IEC <sup>b)</sup> (mequiv g <sup>-1</sup> )	Water uptake (g g <sup>-1</sup> )	Proton conductivity (S cm <sup>-1</sup> )
	SO <sub>3</sub> ·Py	DS <sup>a)</sup>			
	<i>n</i>				
AA	–	0.00	1.7	1.3	0.0080
AS-L-1	1.5	0.09	1.7	2.1	0.020
AS-L-2	3.0	0.08	3.5	8.7	0.0088
AS-H-1	2.0	0.15	2.6	4.3	0.024
AS-H-2	2.3	0.15 <sup>c)</sup>	3.2 <sup>c)</sup>	5.4	No data
AS-H-3	2.5	0.14	3.6	6.3	0.025
Nafion 112 <sup>®</sup>	–	–	1.0	0.32	0.099

a) The degree of substitution of hydroxyl groups with sulfate groups per component monosaccharide calculated from sulfur content. b) Ion exchange capacity determined by titration method. c) Estimated by extrapolation.

### 2.3.2 含水率

AA膜および各AS膜の含水率をTable 2-1に示す。AS膜はAA膜よりも含水率が高かった。AS-L系列とAS-H系列のそれぞれの系列内で膜を比較するとIECが高い膜ほど含水率が大きかった。アルギン酸はFig. 1-1に示すようにβ-1,4結合したβ-D-マンヌロン酸からなるMブロックとα-1,4結合したα-L-グルロン酸からなるGブロック、およびマンヌロン酸とグルロン酸が交互に結合したMGブロックによって構成されており、アルギン酸ゲルではカルボキシ基間の水素結合により物理架橋が形成される。Dragetらはグルロン酸と

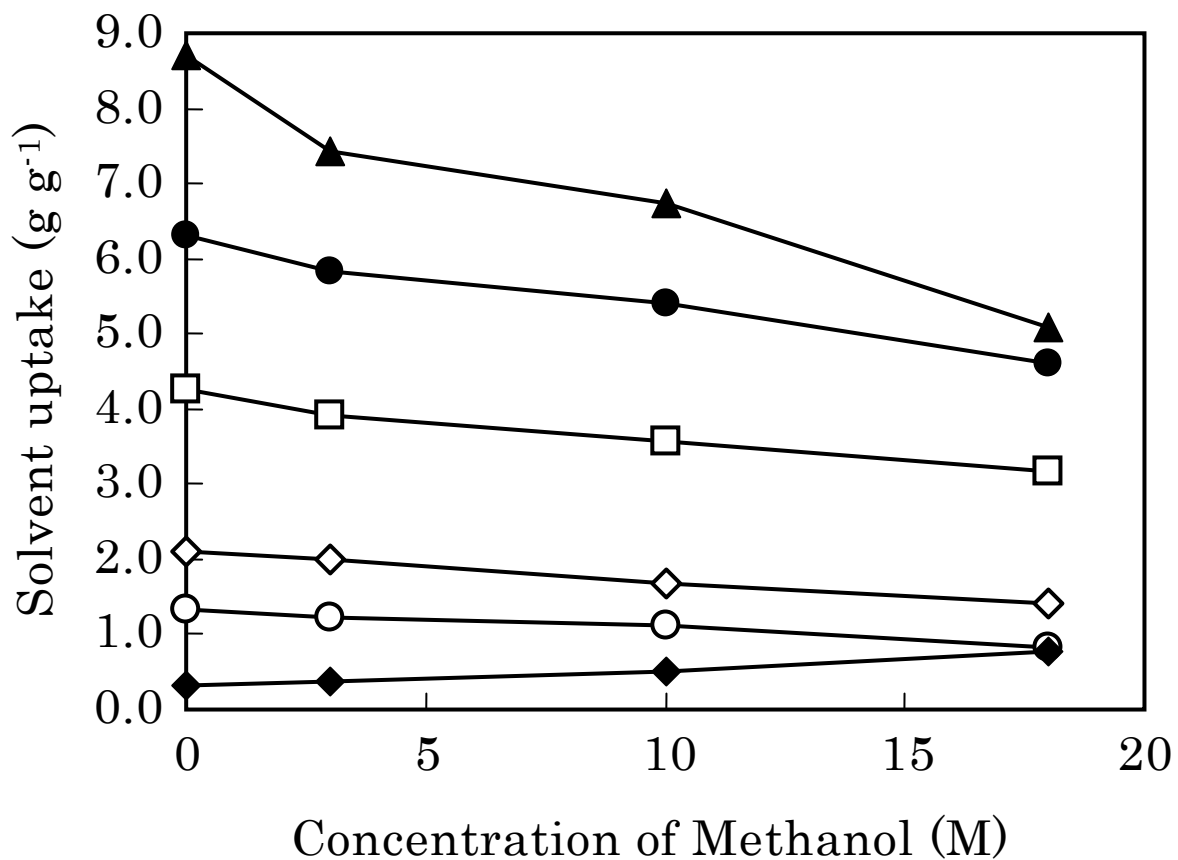
マンヌロン酸の組成の異なる一連のアルギン酸ゲルの性質を調べ、グルロン酸が連続した G ブロック部が主に架橋点を形成すること、および安定な架橋点が形成されるためにはグルロン酸が多数連続した大きな G ブロックが必要であることを報告している<sup>15)</sup>。アルギン酸に硫酸化反応を行うことでグルロン酸部位にも硫酸基が導入されることにより安定な架橋点の形成のために必要なグルロン酸の連続性が失われ、架橋の形成が妨げられる。AS 膜では AA 膜よりも含水率が高かったのは、硫酸基が導入されることによる親水性の増加の効果とこの架橋点が減少する効果のためであると考えられる。また、アルギン酸ではカルボキシ基が架橋点を形成するため、架橋の形成に関与していないカルボキシ基が多く存在する膜ほど IEC が高くなる。すなわち架橋密度の低い膜ほど IEC 値が高い。各電解質膜の IEC において、AA 膜ではカルボキシ基のみがイオン交換基として作用し、AS 膜ではカルボキシ基と導入された硫酸基の両方がイオン交換基として作用している。このため、DS が同じ AS 膜では IEC の高い膜が高い含水率を示す。

### 2.3.3 プロトン伝導性

AA 膜および各 AS 膜のプロトン伝導度を Table 2-1 に示す。比較のために Nafion<sup>®</sup> 112 の測定値も示す。AA 膜と AS 膜のプロトン伝導度を比較すると AS-L-2 を除き AS 膜のほうがプロトン伝導度が高く、AA を硫酸化することによりプロトン伝導度が増加したことが確認された。各 AS 膜を比較すると DS の高い膜がプロトン伝導度が高かったが、AS-L-2 は DS が 0.08 であるにもかかわらずプロトン伝導度は AA 膜と同程度であった。一般に、プロトンは膜中の水分子を介して移動するため、膜の吸水量が増加するほどプロトン伝導度は増加する。また、膜中の電荷密度が高くなるほど、すなわち DS が増加するほどプロトン伝導度は増加する。しかし、DS に比べ吸水量が大きすぎると、膜中の電荷キャリア濃度が低くなるためプロトン伝導度が減少する<sup>16)</sup>。AS-L-2 のプロトン伝導度が AA 膜と同程度しか示さなかったのは、AS-L-2 の含水率が非常に大きいためである。

### 2.3.4 メタノール透過性

AA 膜、各 AS 膜、および Nafion<sup>®</sup> 112 の各メタノール濃度における含溶媒率を Fig.



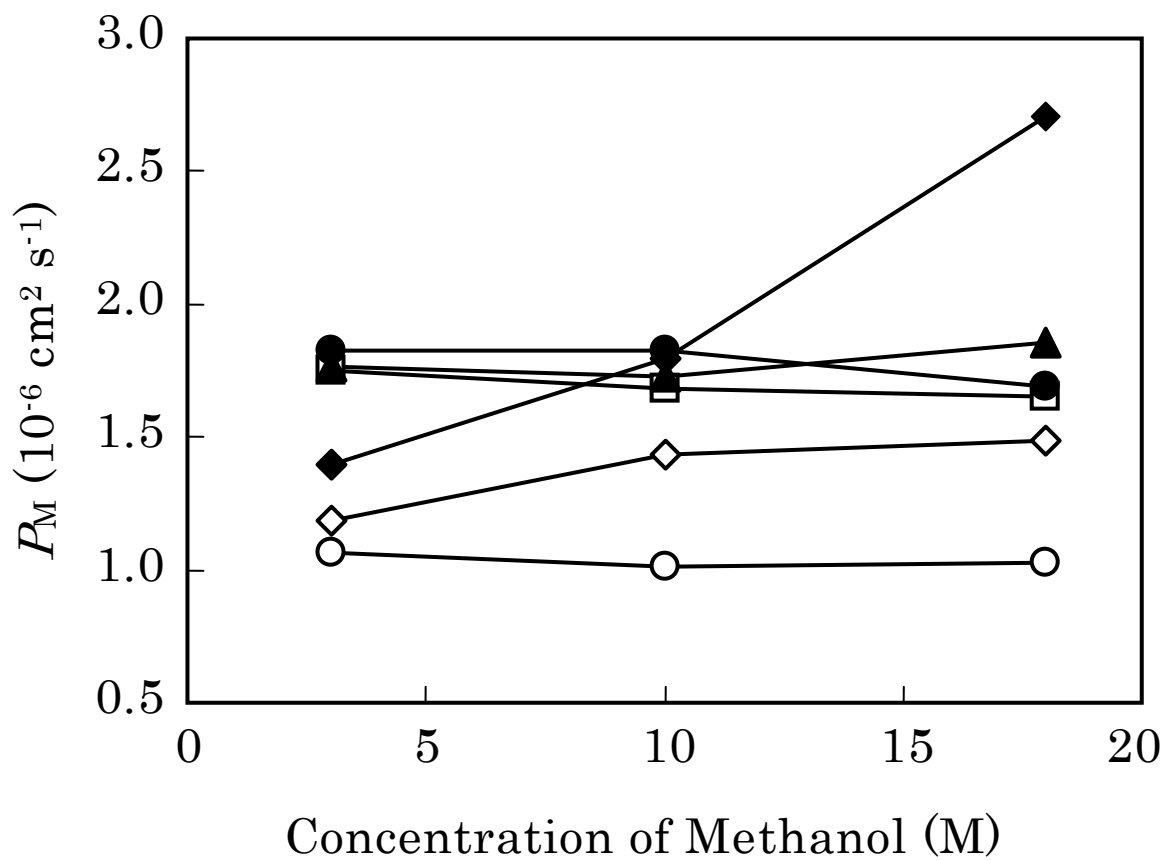
**Fig. 2-5.** Methanol concentration dependence of solvent uptake: ○, AA; ◇, AS-L-1; ▲, AS-L-2; □, AS-H-1; ●, AS-H-3; ◆, Nafion 112<sup>®</sup>.

2-5 に示す。各 AS 膜を比較すると含水率と同じく DS や IEC の高い AS 膜がより大きい含溶媒率を示した。Nafion<sup>®</sup> 112 と AS 膜の比較では、Nafion<sup>®</sup> 112 はメタノール濃度が高くなるほど含溶媒率が増加したのに対し、AS 膜は逆の傾向を示しメタノール濃度が高くなるにつれ含溶媒率は減少した。これは AS 膜中の親水性の官能基が水と強く水和するためと考えられる。

AA 膜、各 AS 膜、および Nafion<sup>®</sup> 112 の各メタノール濃度における  $P_M$  を Fig. 2-6 に示す。各 AS 膜を比較すると含溶媒率と同様に親水性の高い AS 膜ほど  $P_M$  は大きくなった。含溶媒率が高いとメタノール分子が膜の分子鎖間を通り抜けしやすく  $P_M$  が増大するものと考えられる。Nafion<sup>®</sup> 112 と AS 膜の比較では、AS 膜はメタノール濃度に関わらず  $P_M$  がほぼ一定なのに対して、Nafion<sup>®</sup> 112 はメタノール濃度が増大するにつれて  $P_M$  が大きく増加した。また、メタノール濃度が 3M では AS-L-2, AS-H-1, および AS-H-2 の  $P_M$  が Nafion<sup>®</sup> 112 よりも大きかったが、メタノール濃度が 18M ではすべての AS 膜の  $P_M$  が Nafion<sup>®</sup> 112 より低かった。静水圧下でのアルギン酸膜のメタノール水溶液透過試験において、アルギン酸膜中に水分子がメタノール分子よりも優先的に溶解することが報告されている<sup>17)</sup>。このことから親水性である AS 膜ではメタノール分子の透過が抑制され、AS 膜の  $P_M$  が高濃度メタノール水溶液の場合でも増加しなかったものと考えられる。

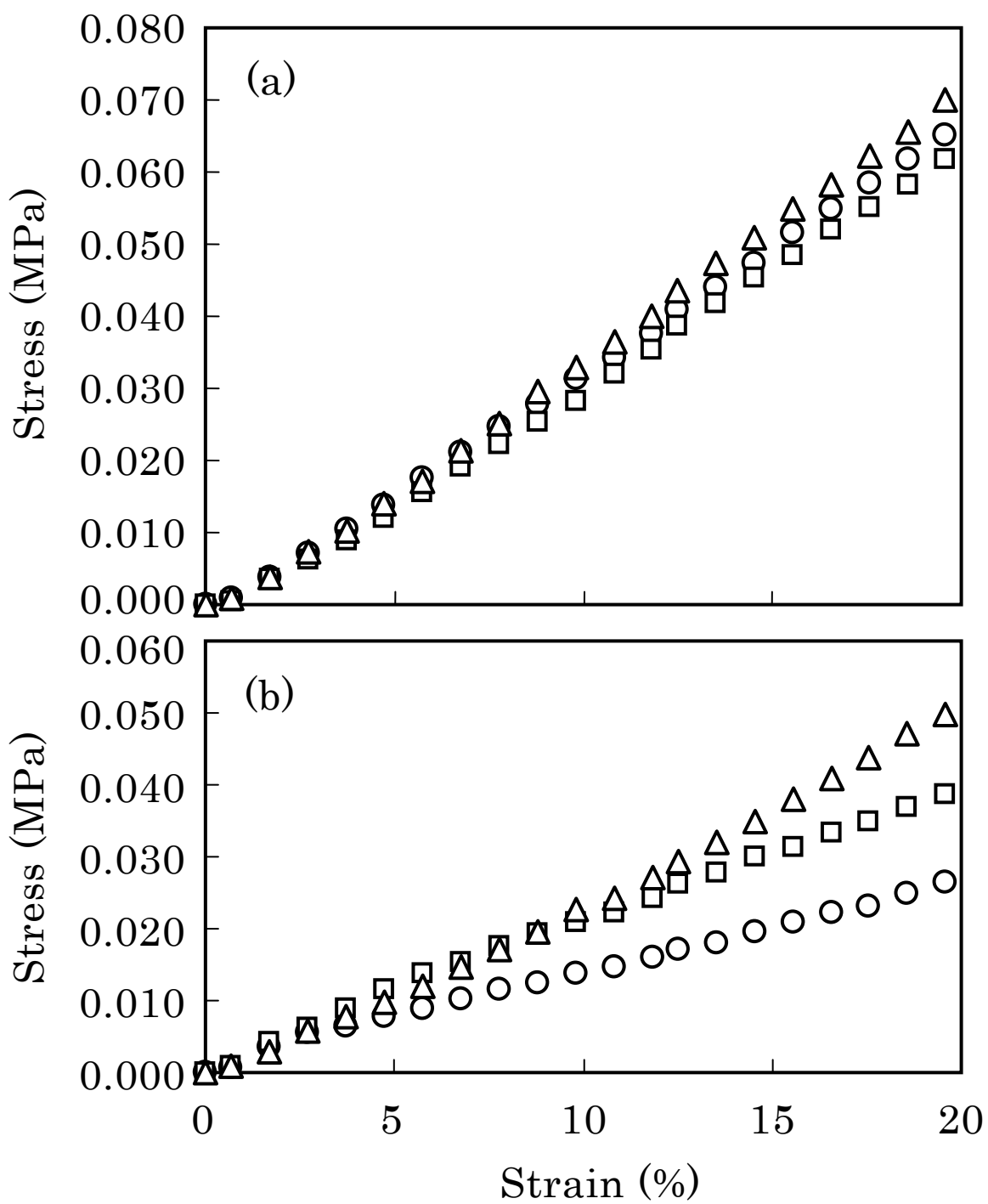
### 2.3.5 力学特性

AA 膜および AS-H-3 の各溶媒に対する膨潤膜の圧縮時の応力 - ひずみ曲線を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 から求めた各膨潤膜のヤング率を Table 2-2 に示す。ヤング率は AA 膜では膨潤溶媒による差はほとんどなかったが、AS-H-3 では水膨潤膜が最も低くメタノール膨潤膜が最も高かった。Fig. 2-5 に示したように AA ではメタノール濃度によって膜の含溶媒率にあまり違いがないが、AS-H-3 ではメタノール濃度が増加するに従って含溶媒率が減少する。このため AS-H-3 では膨潤溶媒のメタノール濃度が高く膨潤度が小さいほどヤング率が高くなった。



**Fig. 2-6.** Methanol concentration dependence of  $P_M$ : ○, AA; ◇, AS-L-1; ▲, AS-L-2; □, AS-H-1; ●, AS-H-3; ◆, Nafion<sup>®</sup> 112.





**Fig. 2-7.** Compressive stress-strain curves of (a) AA swollen in; ○, water; □, 18MMeOH; △, MeOH and (b) AS-H-3 swollen in; ○, water; □, 18MMeOH; △, MeOH.

**Table 2-2.** Young's modulus of the membranes

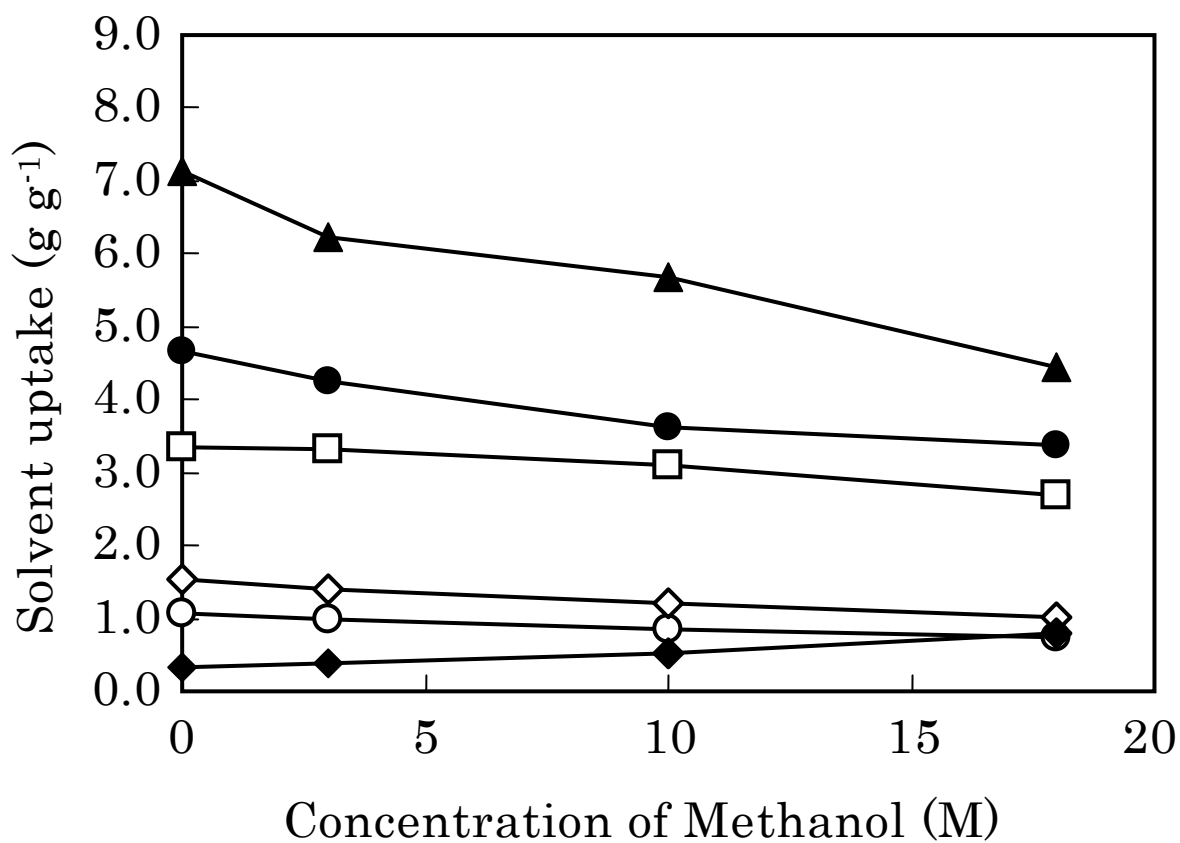
Sample	Young's modulus ( $10^{-4}$ GPa)		
	Water	18M MeOH	MeOH
AA	3.4	3.4	3.8
AS-H-3	1.2	1.8	2.8

**Table 2-3.** IEC, water uptake and proton conductivity of the cross-linked membranes

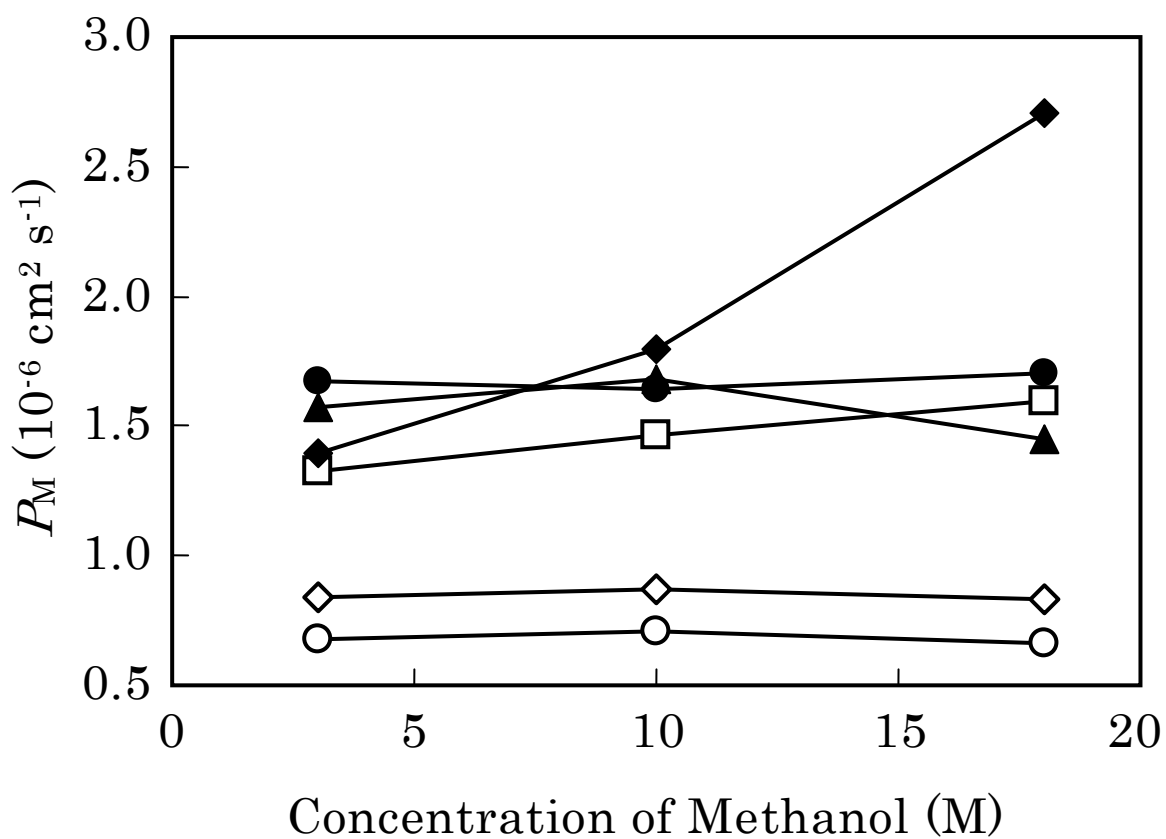
Sample	IEC	Water uptake	Proton conductivity
	(mequiv $g^{-1}$ )	( $g\ g^{-1}$ )	( $S\ cm^{-1}$ )
CL-AA	1.6	1.1	0.0068
CL-AS-L-1	1.9	1.6	0.021
CL-AS-L-2	3.3	7.1	0.011
CL-AS-H-1	2.8	3.4	0.034
CL-AS-H-3	3.8	4.7	0.021

### 2.3.6 架橋膜の特性

AANa 膜の架橋によって得られた CL-AA 膜, および Table 2-2 の各 AS 膜の作製に用いた ASNa 膜を架橋することによって得られた CL-AS 膜の IEC, 含水率, およびプロトン伝導度を Table 2-3 に示す. AS 膜と CL-AS 膜のプロトン伝導度を比較すると, 増加した試料と減少した試料があり, 一定の傾向がみられなかった. 架橋による吸水量の減少およびそれともなう膜中の電荷キャリア濃度の増加, 酸性条件での架橋反応による硫酸基お



**Fig. 2-8.** Methanol concentration dependence of solvent uptake: ○, CL-AA; ◇, CL-AS-L-1; ▲, CL-AS-L-2; □, CL-AS-H-1; ●, CL-AS-H-3; ◆, Nafion<sup>®</sup> 112.



**Fig. 2-9.** Methanol concentration dependence of  $P_M$ : ○, CL-AA; ◇, CL-AS-L-1; ▲, CL-AS-L-2; □, CL-AS-H-1; ●, CL-AS-H-3; ◆, Nafion<sup>®</sup> 112.

よび主鎖の加水分解などの要因が複合しているためであると考えられる。

CL-AA 膜, 各 CL-AS 膜および Nafion<sup>®</sup> 112 の各メタノール濃度における含溶媒率と  $P_M$  を Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に示す. Fig. 2-5 と Fig. 2-8 で AS 膜と CL-AS 膜の含溶媒率を比較すると, 分子間が架橋されたことにより全てのメタノール濃度で CL-AS 膜の含溶媒率は減少した. Fig. 2-6 と Fig. 2-9 で AS 膜と CL-AS 膜の  $P_M$  を比較すると, 架橋後の試料では  $P_M$  が小さくなった. これは, 架橋により電解質膜の含溶媒率が抑制されたためである. 以上のことから, 膜に架橋を行うことより架橋前のプロトン伝導度をほぼ同程度に保ったまま電解質膜のメタノール透過を抑制することが可能であることがわかった.

## 2.4 結 言

アルギン酸 (AA) に硫酸基を導入した硫酸化アルギン酸 (AS) 膜は AA 膜よりも高いプロトン伝導度を示し, 高メタノール濃度において Nafion<sup>®</sup> 112 よりメタノール透過抑制に優れていることがわかった. 硫酸基濃度の高い AS はゲル化せずに水に溶解するため AS 膜の硫酸基濃度には上限値があることがわかった. AS 膜中の親水性の官能基は水と強く水和するため, 膜の含溶媒率はメタノール水溶液中のメタノール濃度が増大するにつれて減少した. 一方でメタノール透過係数 ( $P_M$ ) はメタノール濃度によらず一定であった. また, グルタルアルデヒドを用いて AS 膜を架橋することにより, 架橋前のプロトン伝導度をほぼ同程度に保ったまま含溶媒率と  $P_M$  を低減させることができた.

## 参考文献

- 1) H. Thiele, W. Jorachky, K. Plohnke, A. Wiechen, R. Wolf, and A. Wollmer, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **26**, 197 (1964).
- 2) M. Rinaudo, *Polym. Int.*, **57**, 397 (2008).
- 3) A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara, and S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 385 (1990).
- 4) C. K. Yeom, J. G. Jegal, and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1561 (1996).
- 5) C. K. Yeom, and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 209 (1998).
- 6) B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1859 (2005).
- 7) B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1154 (2005).
- 8) H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim, *J. Membr. Sci.*, **285**, 432 (2006).
- 9) J. Ishikawa, S. Fujiyama, K. Inoue, T. Omi, and S. Tamai, *J. Membr. Sci.*, **298**, 48 (2007).
- 10) 澤田真一, 八卷徹也, 浅野雅春, 吉田 勝, 高分子論文集, **63**, 149 (2006).
- 11) D. Mihai, G. Mocanu, and A. Carpov, *Eur. Polym. J.*, **37**, 541 (2001).
- 12) R. Huang, Y. Du, and J. Yang, *Carbohydr. Polym.*, **52**, 19 (2003).
- 13) A. Ikeda, A. Takemura, and H. Ono, *Carbohydr. Polym.*, **42**, 421 (2000).
- 14) K. I. Draget, G. Skjak-Braek, B. E. Christensen, O. Gaserod and O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.*, **29**, 209 (1996).
- 15) K. I. Draget, G. Skjak-Braek, and O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.*, **25**, 31 (1994).
- 16) J. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, *Chem. Mater.*, **17**, 2413 (2005).
- 17) T. Uragami and M. Saito, *Sep. Sci. Technol.*, **24**, 541 (1989).

## 第3章 硫酸化アルギン酸電解質膜の圧力勾配による溶媒透過挙動

### 3.1 緒言

直接メタノール形燃料電池 (DMFC) では、燃料のメタノールが電解質膜を透過することによりアノードからカソードに達すると燃料効率の低下や電池の起電力の低下を引き起こすため、電解質膜のメタノール透過を抑制することが重要な課題となっている。そのため、特に DMFC 用電解質膜として一般的に用いられている Nafion<sup>®</sup>膜についてメタノール透過挙動が調べられており、イオン交換容量の異なる Nafion<sup>®</sup>膜の比較<sup>1)</sup>、電気化学的手法によるメタノール透過の評価<sup>2)</sup>、圧力勾配下でのメタノール透過<sup>3)</sup>、メタノール水溶液の熱浸透<sup>4)</sup>などが報告されている。

アルギン酸は親水性であることからパーバレーション法による水アルコール混合溶媒から水を分離する膜として検討が行われ、アルギン酸塩の膜やアルギン酸を架橋した膜が高い選択分離能を示すことが報告されている<sup>5)~10)</sup>。第2章ではアルギン酸にプロトン伝導性を付与した硫酸化アルギン酸電解質膜の濃度勾配によるメタノール透過性を評価し、メタノール透過係数 ( $P_M$ ) は濃度によらずほぼ一定であること、および高メタノール濃度においてメタノール透過抑制が Nafion<sup>®</sup>膜より優れていることを示した。燃料のメタノールがポンプ圧により供給される DMFC では、電解質膜は圧力勾配下に置かれることになる。このため、圧力勾配下での膜のメタノール透過を調べることは、DMFC 用の電解質膜への応用に関して重要である。

本章は前章で調べた硫酸化アルギン酸電解質膜に関して種々のメタノール分率のメタノール水溶液に対する圧力勾配下での透過速度を調べ、膜の膨潤度の影響を明らかにする。さらに、共焦点レーザー顕微鏡により膨潤膜の観察を行い、膜の高次構造と溶媒透過特性の相関について考察する。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬

アルギン酸ナトリウムは和光純薬工業（株）から購入したものをそのまま用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。

### 3.2.2 試料

アルギン酸（AA）電解質膜および硫酸化アルギン酸（AS）電解質膜は第 2 章と同様の方法で作製した。AS 膜の試料コードは第 2 章と共通であり（Table 2-1），試料コード末尾の数字はイオン交換容量（IEC）の大きさによる順序を表す。

### 3.2.3 測定

含水状態の電解質膜をメタノールの重量分率（ $\phi$ ）の異なるメタノール／水混合溶媒に浸漬することにより，混合溶媒に対する膨潤度（ $\theta$ ）を次式を用いて算出した。

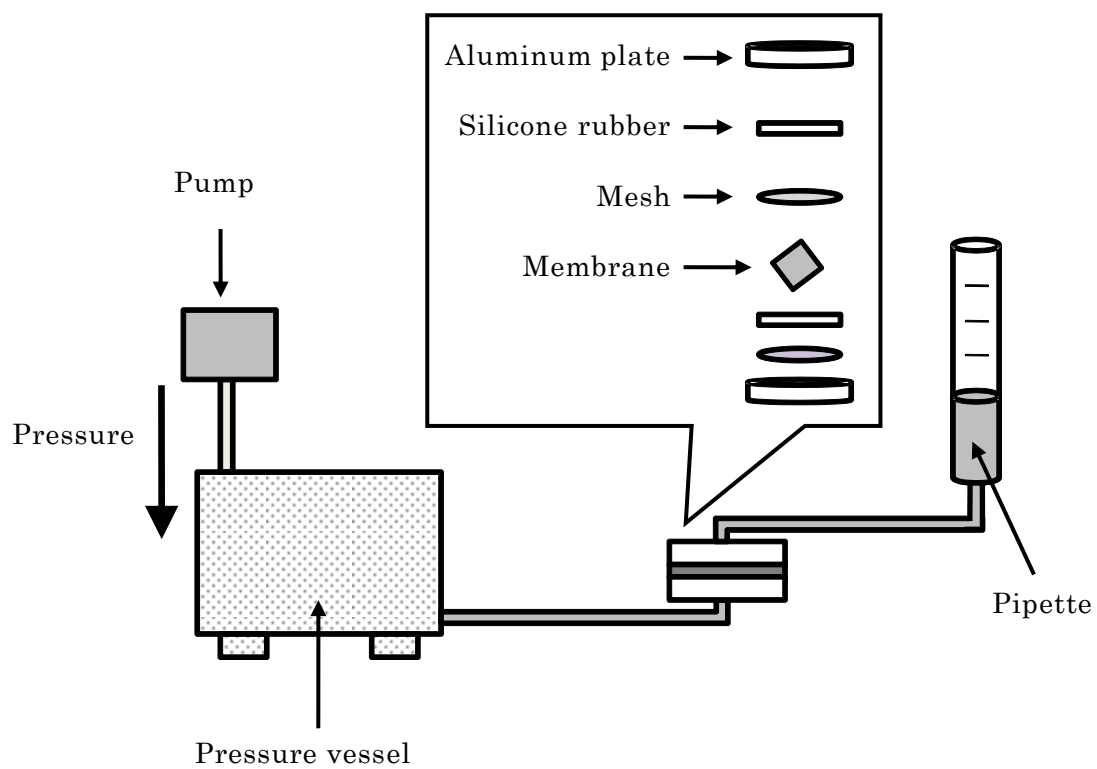
$$\theta = \frac{m_S}{m_M} \quad (3.1)$$

ここで  $m_S$  と  $m_M$  はそれぞれ膨潤膜中の溶媒の重量と乾燥膜の重量である。

溶媒透過測定は Fig. 3-1 に示すような自作の透過流量測定装置を用いて行った。膜をシリコンゴムとメッシュで挟み，金属製器具を用いて固定した。ポンプを用いて 0.1MPa の圧力を印加することにより溶媒を透過させ，透過流量を調べた。測定は 20℃で行った。また，透過前後のメタノール／水混合溶媒のメタノールの重量分率を熱伝導検出器を備えた（株）島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14B を用いて測定した。

共焦点レーザー顕微鏡観察は（株）キーエンス製 VK-9500 を用いてレーザー波長 408nm，反射モードにて行った。





**Fig. 3-1.** Schematic diagram of solvent permeability measurement.

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 電解質膜の膨潤度

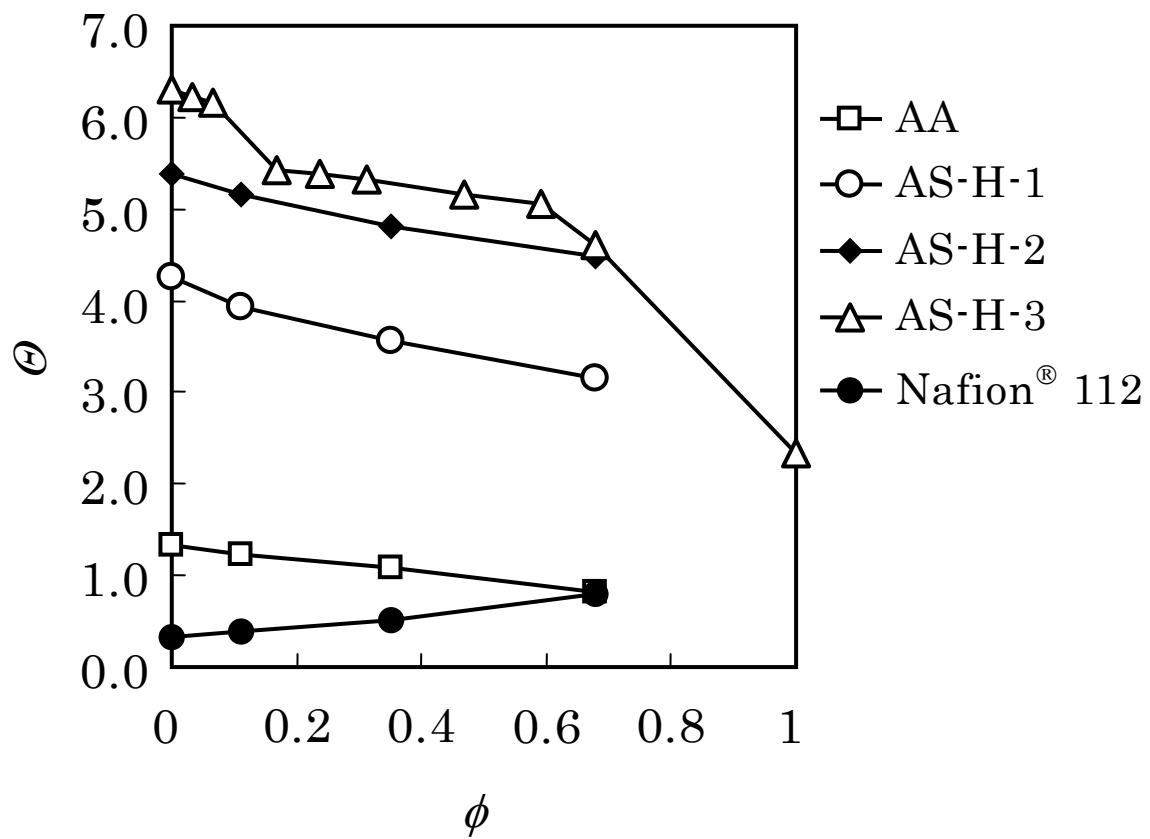
AA 膜, 各 AS-H 膜および Nafion<sup>®</sup> 112 のメタノール水溶液に対する  $\Theta$  の  $\phi$  依存性を Fig. 3-2 に示す. AA 膜および AS-H 膜は  $\phi$  が増加するに従い  $\Theta$  が減少するのに対して, Nafion<sup>®</sup> 112 は  $\phi$  が増加するに従い  $\Theta$  が増加した. AS-H 膜は AA 膜よりも  $\Theta$  が非常に高く, 各 AS-H 膜を比較すると IEC の高い AS-H 膜ほど高い  $\Theta$  を示した. 2.3.2 節にて述べたように, AA 膜に硫酸基が導入されることによって膜の親水性の増加と架橋点の減少が生じる. このため, AS-H 膜では AA 膜よりも  $\Theta$  が高くなる. また, アルギン酸ではカルボキシ基が架橋点を形成するため, IEC の高い膜ほど架橋の形成に関与していないカルボキシ基が多く存在する架橋密度の低い膜である. このため, IEC の高い膜は高い含水率を示す.

#### 3.3.2 電解質膜の溶媒透過挙動

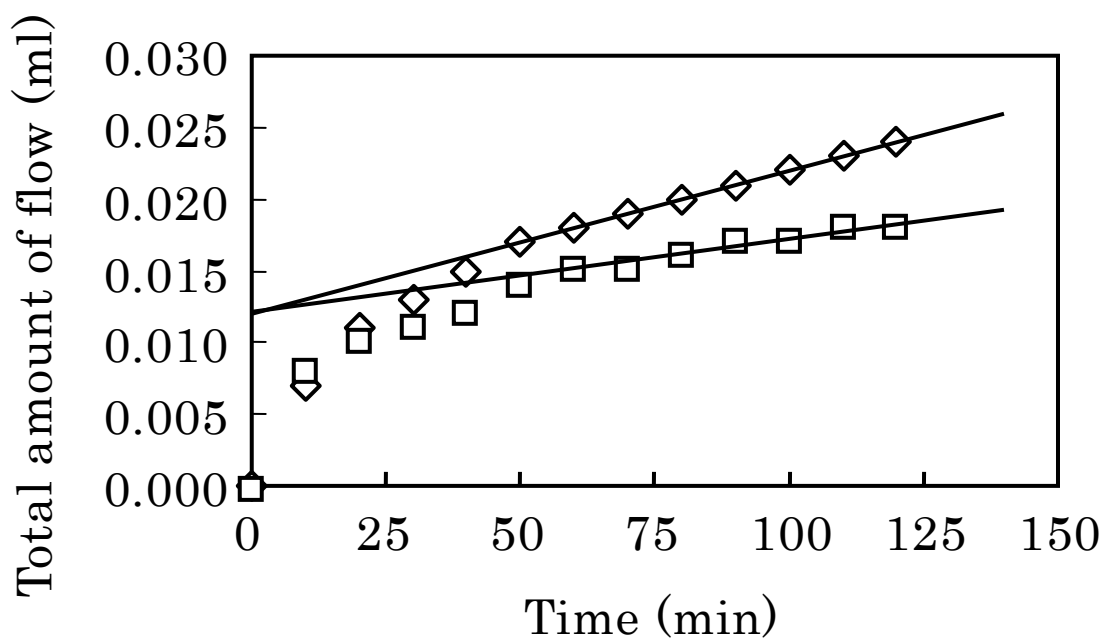
Fig. 3-3 から Fig. 3-7 に, AA, AS-H-1, AS-H-2, AS-H-3, および Nafion<sup>®</sup> 112 の各電解質膜に対して圧力を印加したときに膜を透過する溶媒の積算流量の時間依存性を示す. どのメタノール分率のときも積算流量は時間の増加とともにほぼ単調に増加するが, その曲線の傾きは時間とともに減少し長時間ではほぼ一定となり定常状態に達する. 直線部分の傾きから次式により定常状態での流束  $J_v$  を求めた.

$$J_v = \frac{dv}{dt} \frac{1}{a} \quad (3.2)$$

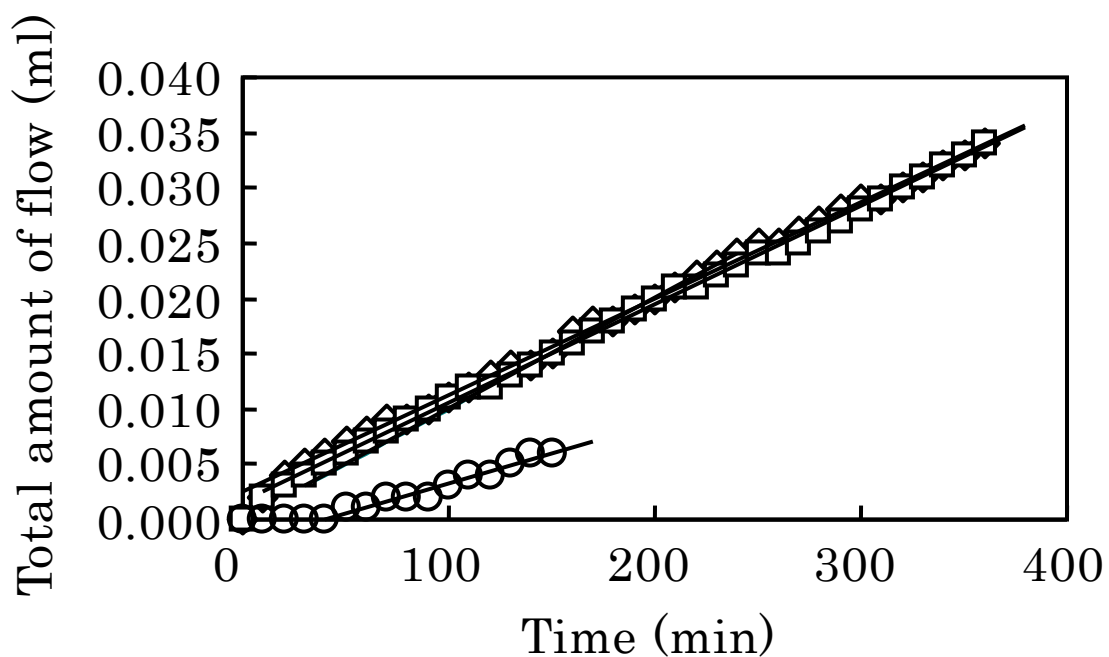
ここで,  $a$  は膜の有効表面積,  $t$  は時間,  $v$  は積算流量である. 測定試料間での膜厚の違いの影響を除くため  $J_v$  に試料の膜厚 ( $d$ ) を乗じ, 各電解質膜のメタノール水溶液に対する  $J_v d$  と  $\phi$  との関係性を Fig. 3-8 に示す.  $\phi=0$  (蒸留水) での各膜の  $J_v d$  を比較すると, AS-H 膜は AA 膜よりも  $J_v d$  が高く, AS-H 膜の中では IEC の高い膜すなわち架橋密度が低い膜ほど高い  $J_v d$  を示した.  $\phi=0$  (蒸留水) での各 AS-H 膜の透過速度と膨潤度の比較を Fig. 3-9 に示す. IEC に対する  $J_v d$  の増加率は  $\Theta$  の増加率に比べ非常に大きいことがわかる. Fig. 3-8 において各膜の  $J_v d$  の  $\phi$  依存性を比較すると, どの AS-H 膜も  $J_v d$  は  $\phi$  の増加とともに



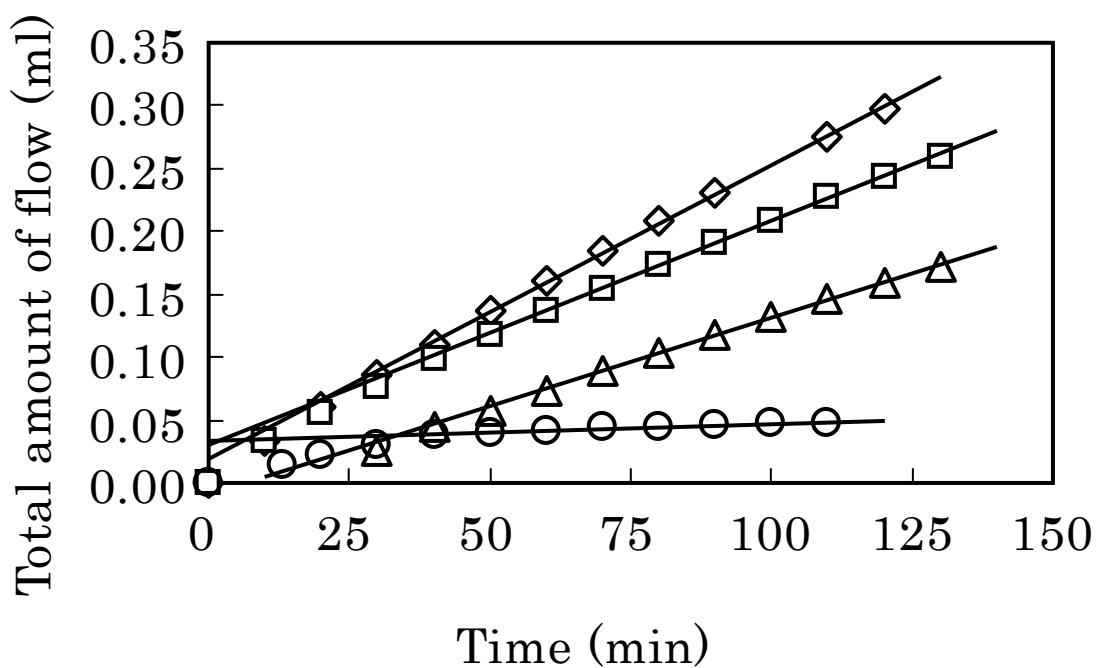
**Fig. 3-2.** Methanol fraction dependence of degree of swelling for the membranes.



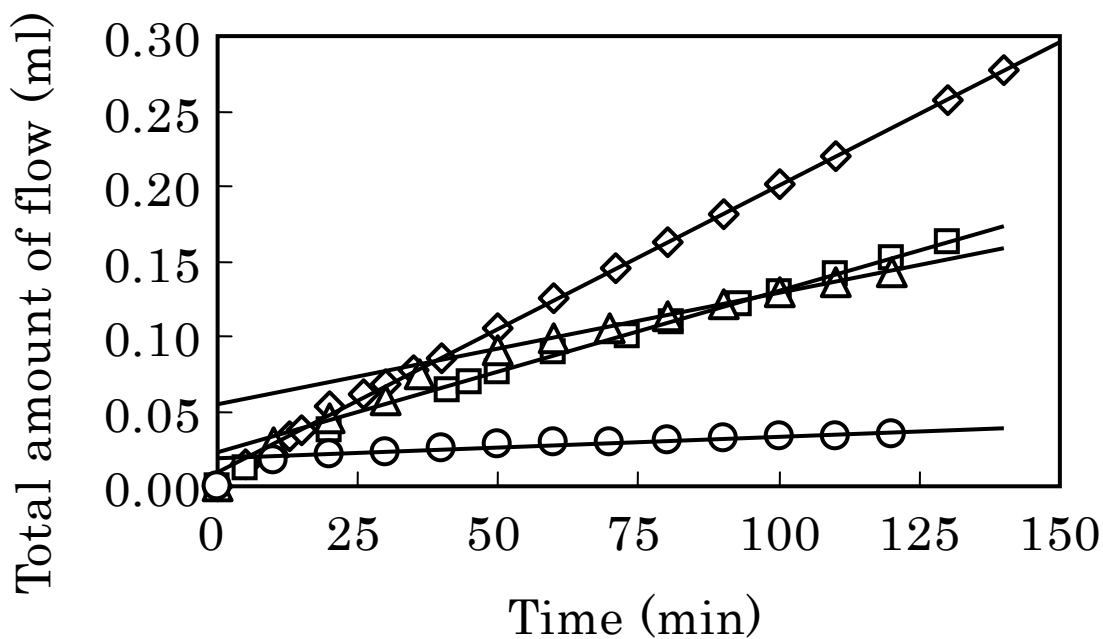
**Fig. 3-3.** Time dependence of total amount of solvent flow for AA:  $\diamond$ ,  $\phi=0$ ;  $\square$ ,  $\phi=0.11$ .



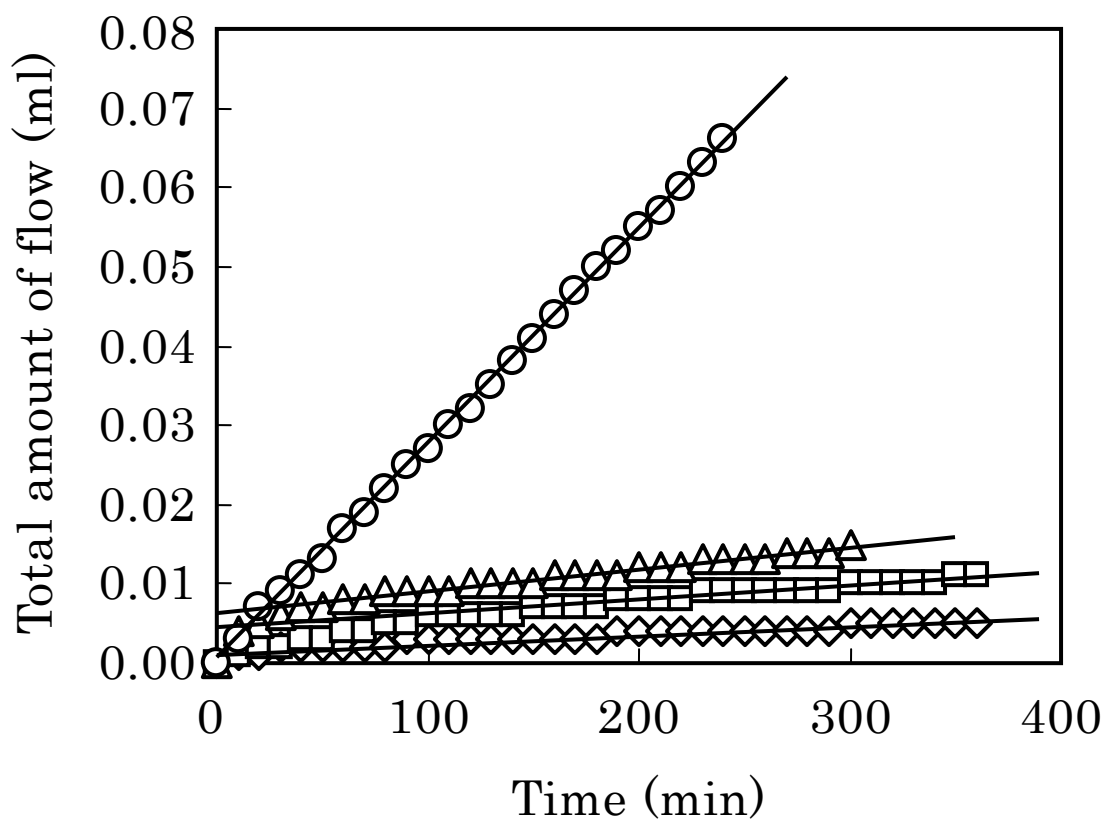
**Fig. 3-4.** Time dependence of total amount of solvent flow for AS-H-1:  $\diamond$ ,  $\phi=0$ ;  $\square$ ,  $\phi=0.11$ ;  $\triangle$ ,  $\phi=0.35$ ;  $\circ$ ,  $\phi=0.68$ .



**Fig. 3-5.** Time dependence of total amount of solvent flow for AS-H-2:  $\diamond$ ,  $\phi=0$ ;  $\square$ ,  $\phi=0.11$ ;  $\triangle$ ,  $\phi=0.35$ ;  $\circ$ ,  $\phi=0.68$ .



**Fig. 3-6.** Time dependence of total amount of solvent flow for AS-H-3:  $\diamond$ ,  $\phi=0.032$ ;  $\square$ ,  $\phi=0.17$ ;  $\triangle$ ,  $\phi=0.31$ ;  $\circ$ ,  $\phi=0.59$ .



**Fig. 3-7.** Time dependence of total amount of solvent flow for Nafion<sup>®</sup> 112: ◇,  $\phi=0$ ;  
 □,  $\phi=0.11$ ; △,  $\phi=0.35$ ; ○,  $\phi=0.68$ .

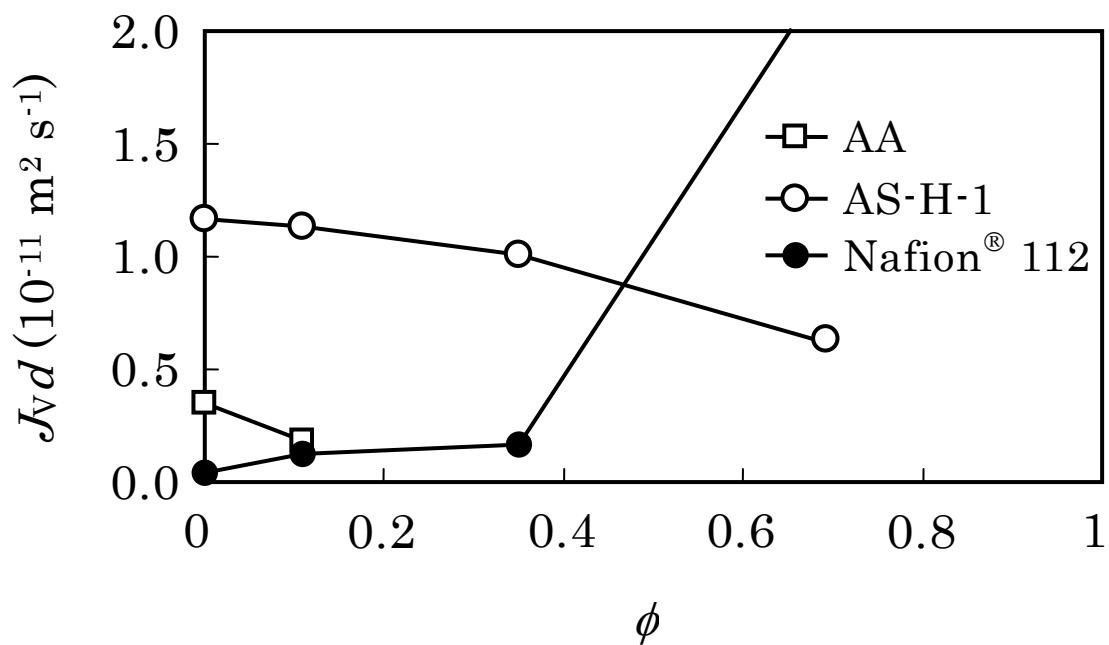
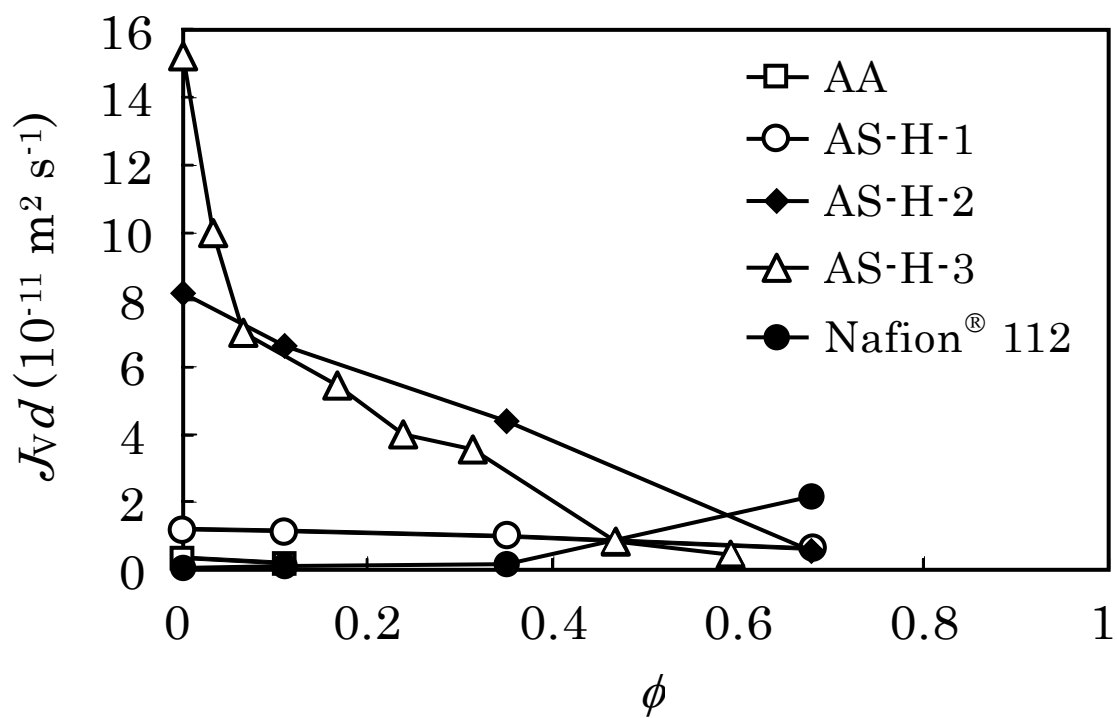
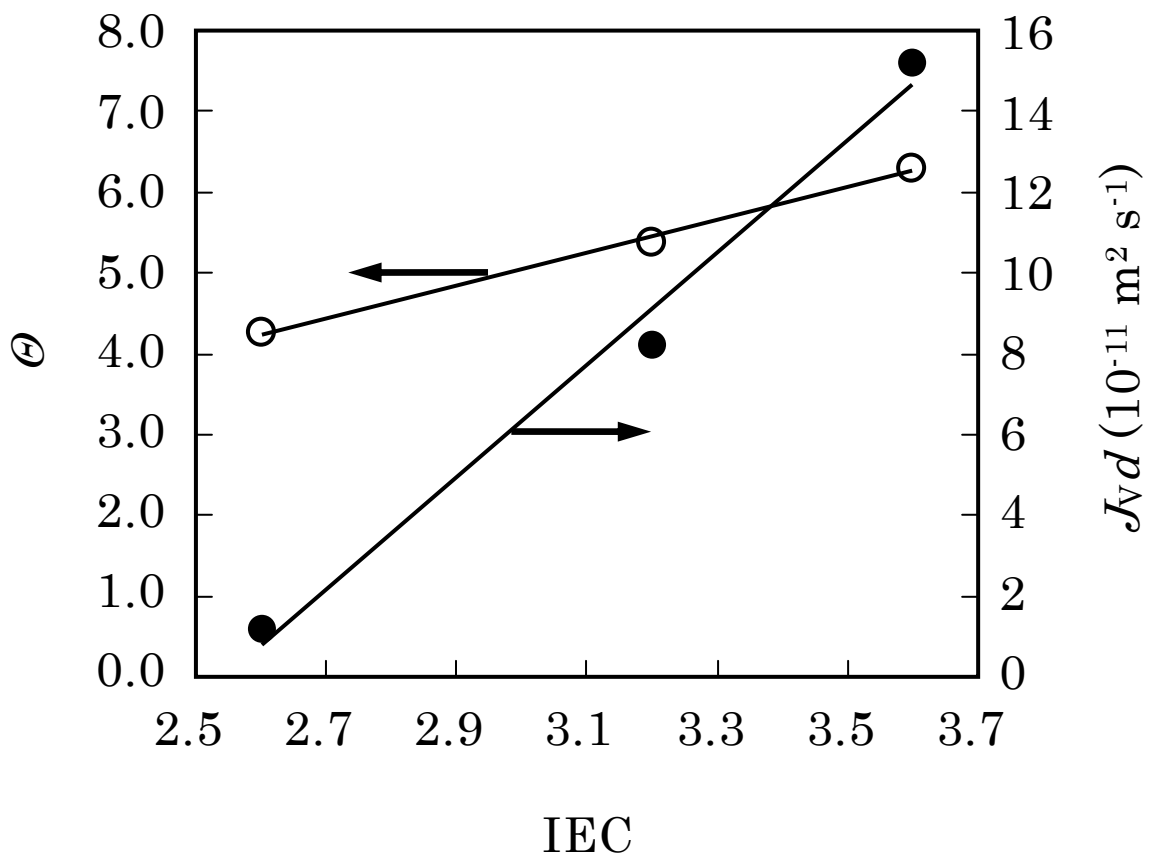


Fig. 3-8. Methanol fraction dependence of flow rate for the membranes.



**Fig. 3-9.** IEC dependence of degree of swelling and flow rate for the AS-H membranes at  $\phi=0$ :  $\circ$ , degree of swelling;  $\bullet$ , flow rate.

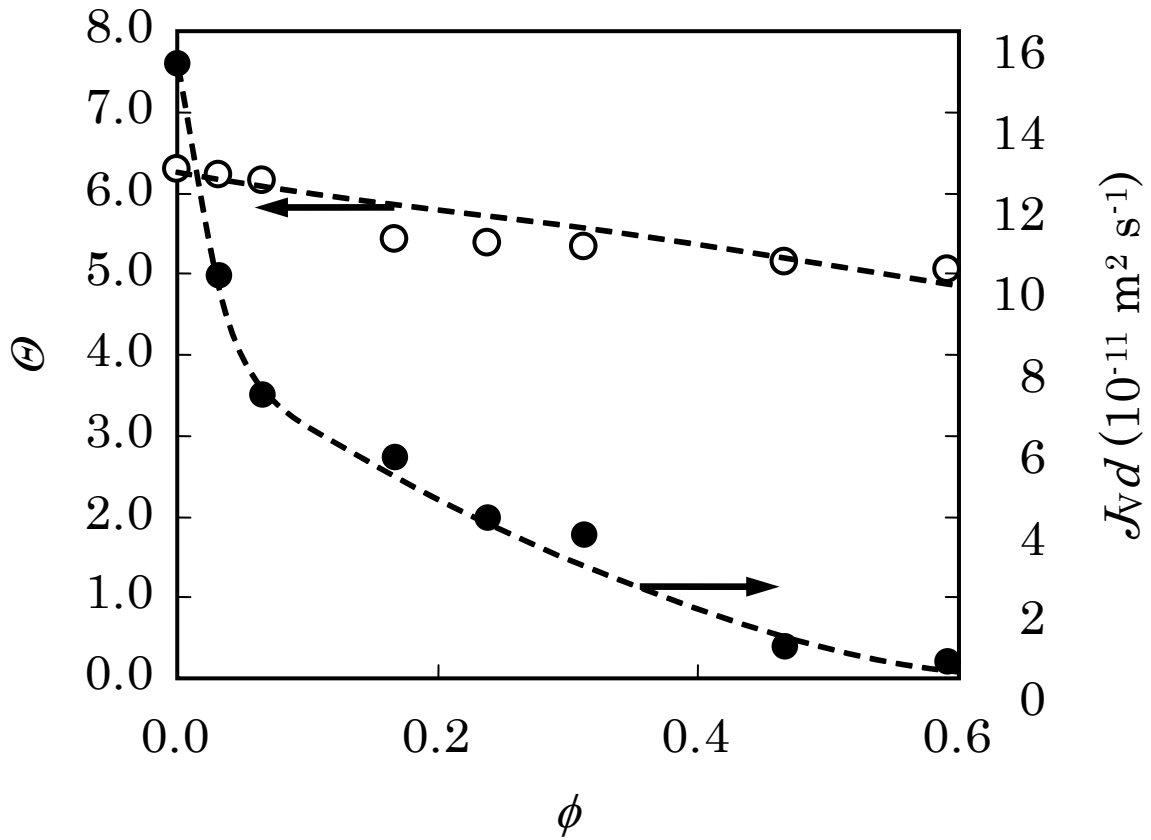


減少することがわかる。Nafion<sup>®</sup> 112 の  $J_v d$  は  $\phi$  とともに増加し、AA 膜および AS-H 膜と逆の傾向を示した。最も架橋密度の低い AS-H-3 の  $J_v d$  の  $\phi$  依存性は非常に大きく、 $J_v d$  は  $\phi$  の増加とともに急激に減少し  $\phi=0.6$  以上ではゼロとなり溶媒透過は観察されなくなった。Fig.3-10 に AS-H-3 の  $\theta$  および  $J_v d$  の  $\phi$  依存性の比較を示す。 $\theta$  の  $\phi$  依存性は小さく、溶媒透過が起こらなくなる  $\phi=0.6$  においても  $\theta$  は  $\phi=0$  に比べ20%程度の減少に留まっている。ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)のような中性ゲル膜の N,N-ジメチルホルムアミド水溶液の溶媒透過挙動では、 $\theta$  と  $J_v$  は同様の溶媒組成依存性を示し、 $J_v$  の増加は  $\theta$  の増加すなわちゲル網目サイズの増加によって説明できることが報告されている<sup>11)</sup>。しかし、AS-H-3 の  $J_v$  の変化は  $\theta$  の変化に比べて著しく大きく、 $\theta$  から単純に推測されるゲル網目サイズの変化では説明できない。この点については次節であらためて考察する。

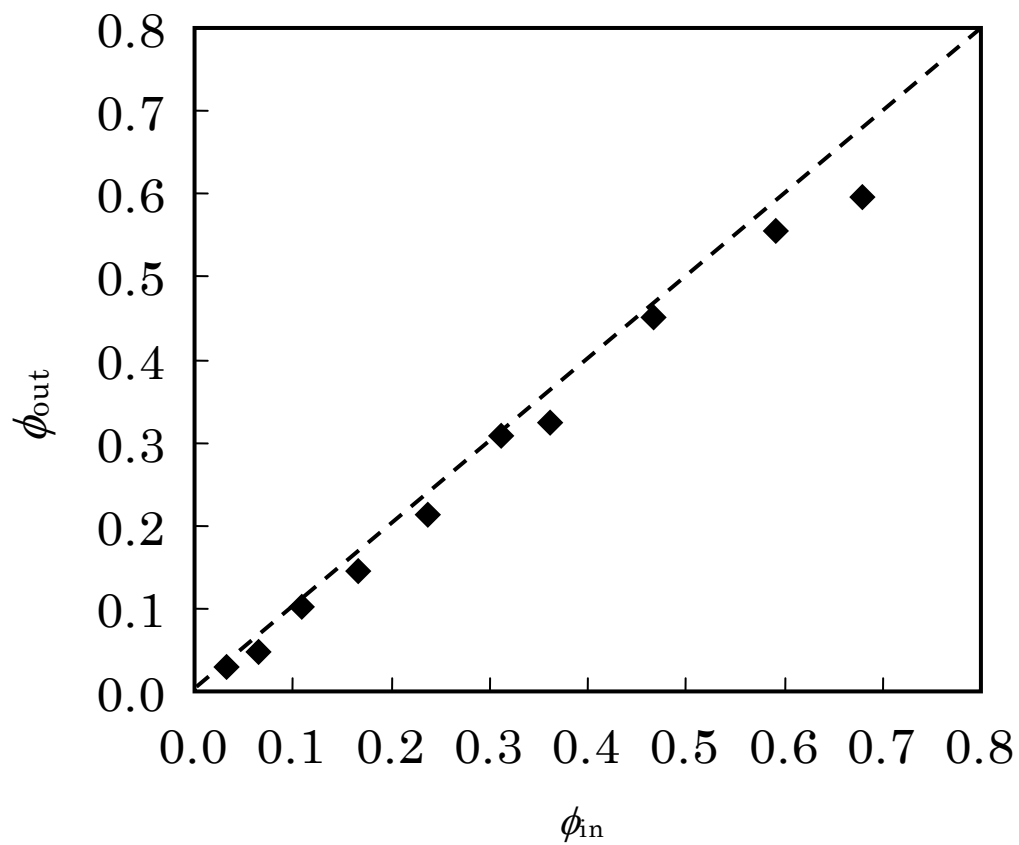
Fig.3-11 に AS-H-3 に関するメタノール水溶液の膜透過前後のメタノールの重量分率の関係を示す。図中の傾き 1 の破線は透過前後で溶液の組成に変化がない場合に相当する。 $\phi_{out}$  の値は破線に近く、静水圧下での透過によりメタノール水溶液の組成の変化はほとんど生じていないことを示している。AS 膜は静水圧下ではメタノールの選択的分離を示さないことがわかる。AA 膜を用いた場合も透過前後で溶液の組成にほとんど変化がなく同様な結果が得られたことが報告されている<sup>12)</sup>。

### 3.3.3 電解質膜の構造

蒸留水 ( $\phi=0$ )、メタノール水溶液 ( $\phi=0.68$ )、およびメタノール ( $\phi=1$ ) にて膨潤した AA 膜、AS-H-1、および AS-H-3 膜の共焦点レーザー顕微鏡による観察画像を Fig. 3-12 から Fig. 3-14 にそれぞれ示す。Hirokawa らはポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルのマイクロ相分離構造の観察を共焦点レーザー顕微鏡を用いて行い、反射モードによって得られた画像において明部はポリマーネットワークが濃厚な領域であり、暗部はポリマーネットワークが希薄な領域であることを報告している<sup>13)</sup>。AA 膜では溶媒組成によらず、大きな粗密差は観察されない (Fig. 3-12) ことから、AA の膨潤膜ではポリマーネットワークは均一な構造であることがわかる。一方、硫酸基濃度が高く架橋密度が低い



**Fig. 3-10.** Methanol fraction dependence of degree of swelling and flow rate for AS-H-3:  $\circ$ , degree of swelling;  $\bullet$ , flow rate.

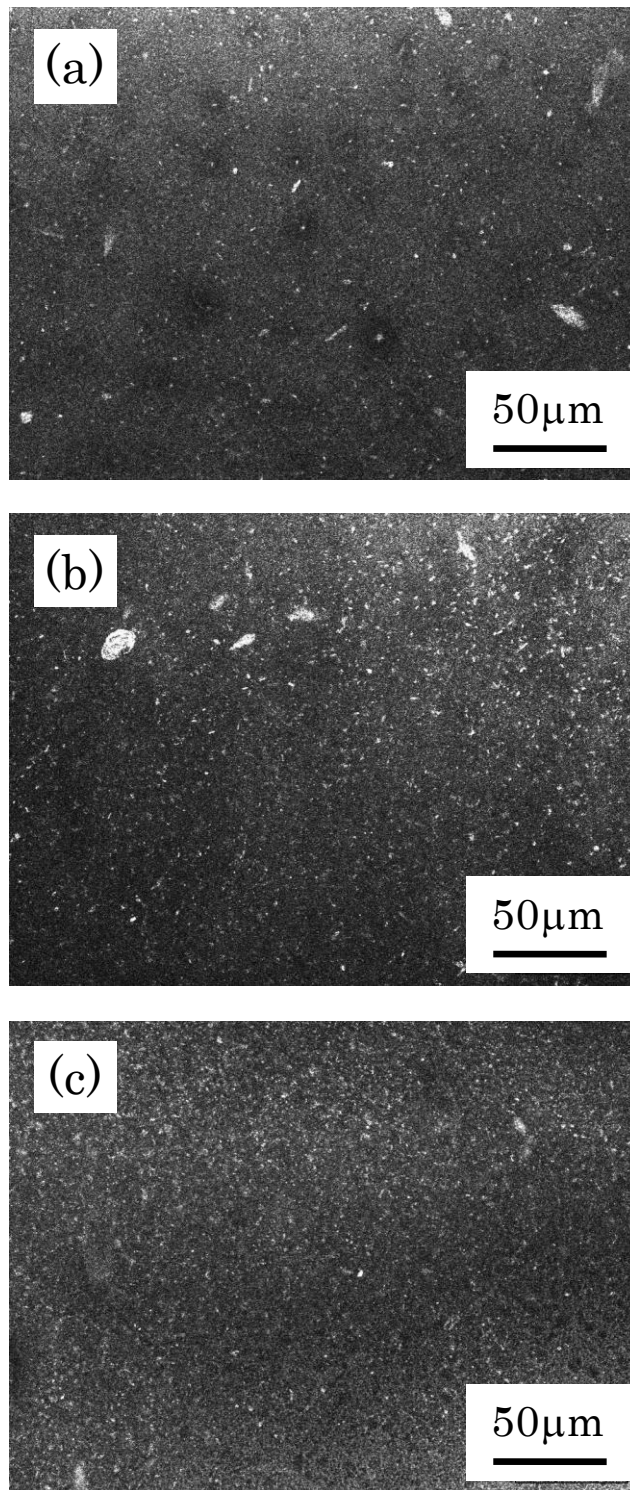


**Fig. 3-11.** Methanol fraction of the downstream solvent as a function of methanol fraction of the upstream solvent for AS-H-3. A dashed line with slope of 1 is drawn for reference.

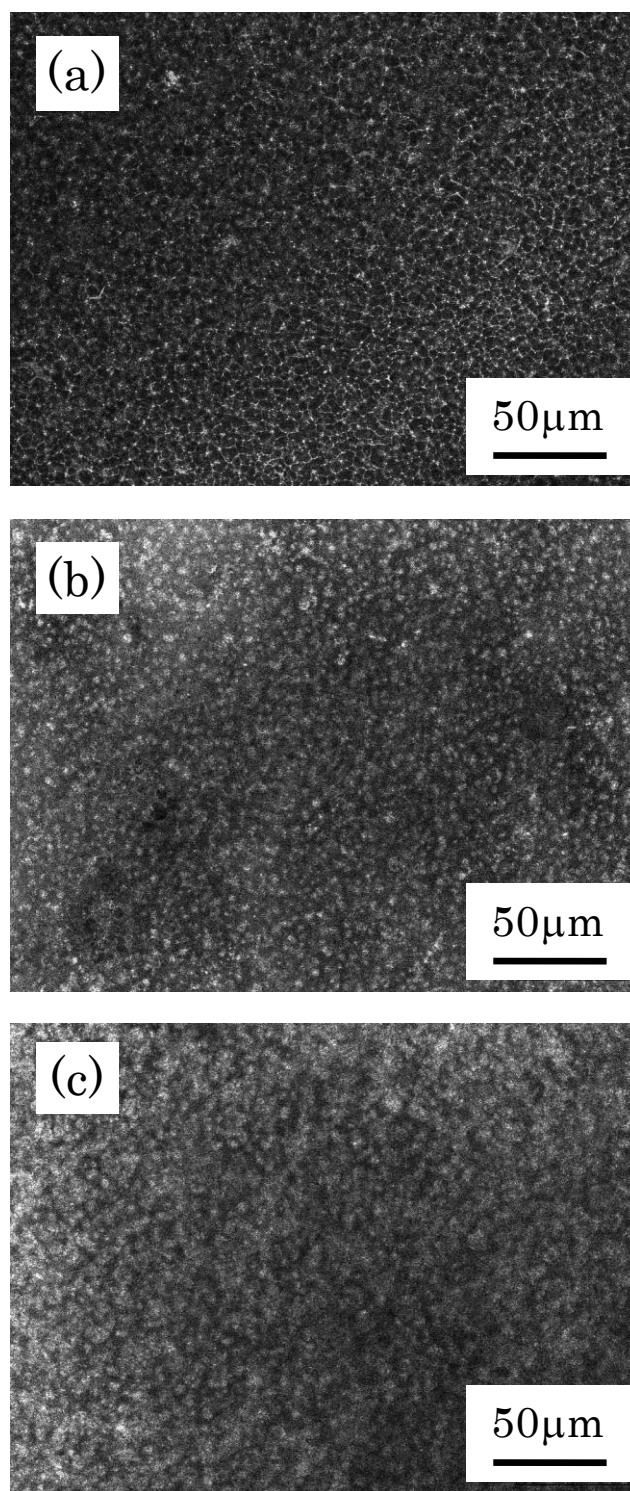
AS-H-3 の水膨潤膜 (Fig. 3-14(a)) では明部と暗部が明確に分離したメッシュサイズが  $10\mu\text{m}$  程度の網目状構造が観察された。AS-H-3 よりも架橋密度が高い AS-H-1 の水膨潤膜 (Fig. 3-13(a)) においても AS-H-3 ほど明確ではないが同様の網目状構造が観察された。これらのことから、AS-H の水膨潤膜では水分が少なくポリマーネットワークが濃厚な領域と水分が多くポリマーネットワークが希薄な領域に分離した構造となり、架橋密度の低い AS-H はより大きな網目構造を示すことがわかる。また、メタノール分率が増加するにつれて網目状構造は明瞭でなくなり  $\phi=1$  では観察されなくなった (Fig.3-14(b)および(c))。AS-H のメタノール膨潤膜では水膨潤膜と比べポリマーネットワークがより均一な構造であることがわかる。

AS-H-3 の水膨潤膜でみられた網目状構造 (Fig. 3-14(a)) について考察する。アルギン酸ゲルではカルボキシ基間の水素結合により物理架橋点が形成され、その架橋点はグルロン酸が連続した G ブロック部 (Fig. 1-1(a)) で主に形成される<sup>14)</sup>。また、安定な架橋点が形成されるためにはグルロン酸が多数連続した大きな G ブロック部が必要であると報告されている<sup>14)</sup>。アルギン酸を硫酸化することでグルロン酸部位に硫酸基が導入された場合には G ブロックの連続性が失われるために架橋の形成が妨げられる。従って AS 膜では、硫酸化されていない G ブロック部に架橋は局在化する傾向があると考えられる。このため AS 膜では、硫酸化されている部分 (S-AA) ブロックと硫酸化されていない部分 (G-AA) ブロックとは架橋密度が大きく異なっている。水中では、架橋密度が低く親水性の高い S-AA ブロックは、架橋密度が高く親水性の低い G-AA ブロックよりも大きく膨潤する。AS-H-3 の水膨潤膜で観察された網目状の高次構造は、主に S-AA ブロックから形成されるポリマーネットワークが希薄な領域と、主に G-AA ブロックから形成されるポリマーネットワークが濃厚な領域からなるマイクロ相分離構造であるものと考えられる。

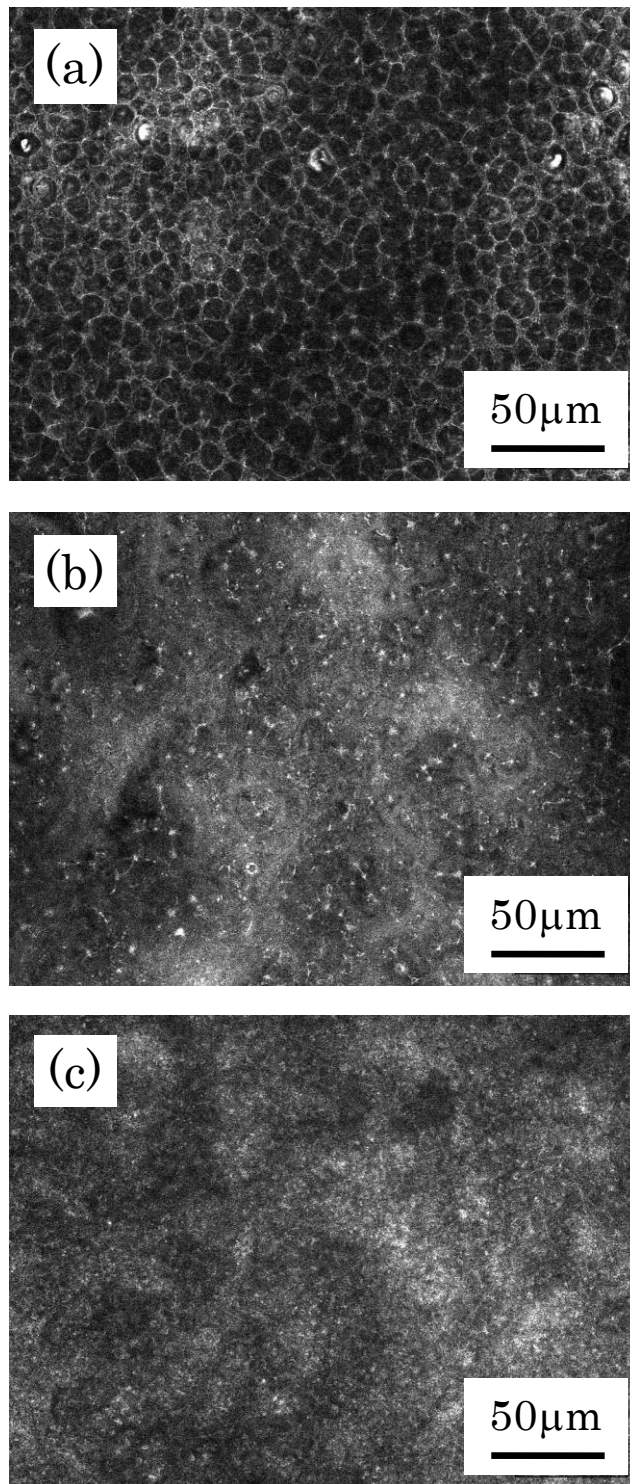
AS-H-3 のメタノール膨潤膜では、明確なマイクロ相分離構造は見られなかった (Fig.3-14(c))。これは S-AA ブロックと G-AA ブロック間のメタノールに対する親溶媒性の差が小さく、両ブロック間の密度 (膨潤度) の差がほとんどなくなるためである。



**Fig. 3-12.** Confocal laser scanning microscope images of AA membrane swollen in (a) distilled water ( $\phi=0$ ), (b) methanol aqueous solution ( $\phi=0.68$ ), and (c) methanol ( $\phi=1$ ).



**Fig. 3-13.** Confocal laser scanning microscope images of AS-H-1 membrane swollen in (a) distilled water ( $\phi=0$ ), (b) methanol aqueous solution ( $\phi=0.68$ ), and (c) methanol ( $\phi=1$ ).



**Fig. 3-14.** Confocal laser scanning microscope images of AS-H-3 membrane swollen in (a) distilled water ( $\phi=0$ ), (b) methanol aqueous solution ( $\phi=0.68$ ), and (c) methanol ( $\phi=1$ ).

AS-H-3 の溶媒透過挙動の $\phi$ 依存性 (Fig. 3-10) は, 同膜の高次構造の $\phi$ 依存性 (Fig. 3-14) によって定性的に説明できる. AS-H-3 のような硫酸基濃度が高く架橋密度の低い AS 膜では, 蒸留水中においては S-AA ブロックが大きく膨潤し, 網目状マイクロ相分離構造の大きな網目部分の親水性領域を溶媒が流路として透過するため透過速度は大きい. 一方, メタノール中では膜中の粗密差がなくなり流路が形成されなくなるため溶媒の透過は妨げられる.

### 3.4 結 言

硫酸基濃度が高く架橋密度の低い硫酸化アルギン酸 (AS-H) 膜の圧力勾配下 (0.1MPa) での溶媒透過速度は, アルギン酸膜と比較して低メタノール濃度では非常に高かったが, メタノールの重量分率 ( $\phi$ ) が増加するにつれ急激に減少し $\phi=0.6$ 以上では溶媒透過が起こらなくなった. 一方, 同膜の膨潤度の $\phi$ 依存性は非常に小さく, 中性ゲルにみられるような溶媒透過速度と膨潤度の単純な相関関係はみられなかった. 共焦点レーザー顕微鏡による観察の結果, AS-H 膜の水膨潤状態では網目状の高次構造が観察された. この網目状の高次構造は主に S-AA ブロックから形成される架橋密度が低く親水性が高い領域 (ポリマーネットワークが希薄な領域) と, 主に G-AA ブロックから形成される架橋密度が高く親水性が低い領域 (ポリマーネットワークが濃厚な領域) からなるマイクロ相分離構造であると考えられる. この高次構造の網目サイズは,  $\phi$ が増加すると両ブロック間の親溶媒性の差が小さくなるため急激に減少した. AS-H 膜の溶媒透過特性の $\phi$ 依存性は, この網目状高次構造の網目サイズの変化によって定性的に説明できる.



## 参考文献

- 1) X. Ren, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 92 (2000).
- 2) K. Ramya, and K. S. Dhathathreyan, *J. Electroanal. Chem.*, **542**, 109 (2003).
- 3) J. P. G. Villaluenga, B. Seonane, V. M. Barragan, and C. Ruiz-Bauza, *J. Colloid. Interface Sci.*, **268**, 476 (2003).
- 4) J. P. G. Villaluenga, B. Seonane, V. M. Barragan, and C. Ruiz-Bauza, *J. Membr. Sci.*, **274**, 116 (2006).
- 5) C. K. Yeom, J. G. Jegal, and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1561 (1996).
- 6) C. K. Yeom, and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **135**, 225 (1997).
- 7) C. K. Yeom, and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 209 (1998).
- 8) U. S. Toti, and T. M. Aminabhavi, *J. Membr. Sci.*, **228**, 199 (2004).
- 9) Y. Shi, X. Wang, and G. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1387 (1996).
- 10) A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara, and S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 385 (1990).
- 11) S. Nosaka, T. Ishida, K. Urayama and T. Takiwgawa, *J. Membr. Sci.*, **305**, 325 (2007).
- 12) T. Uragami and M. Saito, *Sep. Sci. Technol.*, **24**, 541 (1989).
- 13) Y. Hirokawa, H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Okamoto, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **32**, 7093 (1999).
- 14) K. I. Draget, G. Skjak-Braek, and O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.*, **25**, 31 (1994).



## 第 4 章 硫酸セルロース電解質膜のメタノール透過性とプロトン伝導性

### 4.1 緒言

第 2 章では硫酸化アルギン酸がプロトン伝導性を示し、高メタノール濃度において Nafion<sup>®</sup> 112 よりメタノール透過抑制に優れていることを明らかにした。しかしながら、プロトン伝導度は Nafion<sup>®</sup> 112 よりも低く、実用面を考慮するとさらなる向上が必要である。膜の硫酸基濃度を高めることもプロトン伝導度を向上させる一つの方法であるが、硫酸化アルギン酸が水に溶解せずに膜として存在できるためには硫酸基濃度に上限値があることも第 2 章で明らかになった。アルギン酸と同様に多糖類に属するセルロースは水に不溶という特徴を有している。これらの点から、水に不溶なセルロース膜の硫酸化は、硫酸基濃度の高い電解質膜を得るために有効であると考えられる。本章では電解質膜材料として再生セルロース膜の検討を行う。

再生セルロースはセルロースを溶媒に溶解させた後、非溶媒中に注入することで元のセルロースに再生することにより製造される。膜状の再生セルロースは分離膜やセロファンとして包装材に、繊維状のものはレーヨンとして織布や不織布に広く利用されている<sup>1)</sup>。再生セルロース膜は親水性が高いため、蒸気透過法やパーバレーション法によってエタノール水溶液からの水の選択的分離能を有することが報告されている<sup>2)</sup>。そのため、再生セルロース膜をベースとした直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 用電解質膜はメタノール透過の抑制に優れていることが期待される。再生セルロース膜自体はプロトン伝導性を示さないが、硫酸基が導入された硫酸セルロース膜はプロトン伝導性を持つ低メタノール透過性の電解質膜としての可能性を持つと考えられる。さらに、硫酸セルロースは生分解性であるため廃棄時に環境への悪影響を及ぼすことがなく、低コストで環境に害のない DMFC が構築可能であると考えられる。硫酸セルロースは工業的には X 線用フィルム用途

として利用されている<sup>3)</sup>他，吸水性材料としての検討<sup>4)</sup>，抗凝血活性の検討<sup>5)</sup>および硫酸セルロース膜やそのポリイオンコンプレックス膜のパーバレーション分離膜としての検討<sup>6)</sup>，アニオン性の硫酸セルロースとカチオン性のポリマーとのポリイオンコンプレックスのカプセル化の検討<sup>7-9)</sup>等が行われているが，燃料電池用電解質膜としての検討はほとんど行われていない。

本章は，再生セルロース膜を用いて硫酸基の導入量の異なる硫酸セルロース電解質膜を作製し，膜のプロトン伝導度，含溶媒率およびメタノール透過性を評価する。また，同膜を用いて架橋度の異なる架橋硫酸セルロース電解質膜を作製し同様の評価を行い，架橋効果について検討を行う。

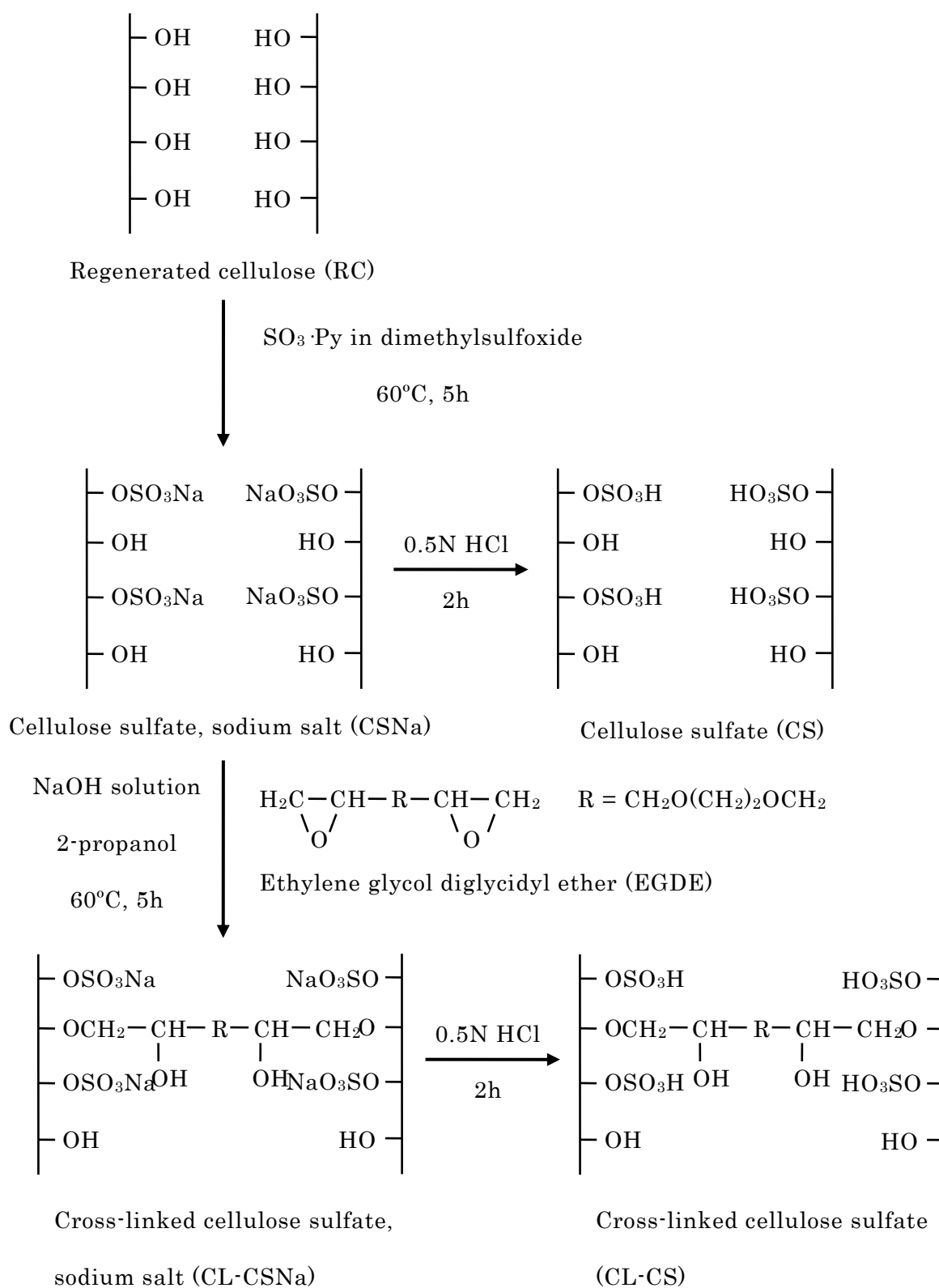
## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬

再生セルロース (RC) 膜は，Spectrum Laboratories, Inc.より購入した Spectra/Por® 4 再生セルロース膜を蒸留水にて十分洗浄した後，乾燥して用いた。ジメチルスルホキシド (DMSO)，三酸化硫黄ピリジン錯体 ( $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ )，およびエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) は和光純薬工業 (株) から購入したものをそのまま用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。

### 4.2.2 硫酸セルロース膜の作製

フッ素樹脂製容器に DMSO 20 mL を入れ所定量の  $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$  を加え溶解させた。この溶液に RC 膜 0.30 g を浸漬して密閉し，60°C で 5 時間硫酸化反応を行った。得られた膜はエタノールにて洗浄後，水酸化ナトリウム水溶液/エタノール (重量比 1:1) 混合溶液に浸漬した。膜を 50 wt% エタノール水溶液にて十分洗浄後，さらにエタノールにて洗浄し乾燥することにより硫酸セルロースナトリウム (CSNa) 電解質膜を得た。この電解質膜を 0.5 N 塩酸溶液に 2 時間浸漬しナトリウムイオンを水素イオンにイオン交換後，蒸留水で十分洗浄することにより硫酸セルロース (CS) 電解質膜を作製した。この反応スキームを Scheme



**Scheme 4-1.** Preparation of cellulose sulfate and cross-linked cellulose sulfate.

4-1 に示す。Table 4-1 に示すように硫酸化反応における  $\text{SO}_3\cdot\text{Py}$  の量を変えることにより硫酸基の導入量が異なる 4 種類の CS 電解質膜 (CS-I, CS-II, CS-III および CS-IV) を作製した。

#### 4.2.3 架橋膜の作製

架橋電解質膜の作製は Scheme 4-1 に示すように行った。2-プロパノール 20mL, 0.2N 水酸化ナトリウム水溶液 4mL, および所定量の EGDE を混合し架橋反応溶液とした。CSNa-III 電解質膜をこの反応溶液に浸漬し, 60°C にて 5 時間架橋反応を行った。得られた膜を 50wt% エタノール水溶液にて十分洗浄後, さらにエタノールにて洗浄し乾燥することにより架橋硫酸セルロースナトリウム電解質膜を得た。架橋膜を 0.5N 塩酸溶液に 2 時間浸漬後, 蒸留水で十分洗浄することにより架橋硫酸セルロース (CL-CS) 電解質膜を作製した。Table 4-2 に示すように架橋反応における EGDE の量を変化させることにより架橋密度の異なる 3 種類の CL-CS 電解質膜 (CL-CS-III-0.3, CL-CS-III-1.0 および CL-CS-III-2.0) を作製した。

#### 4.2.4 特性評価

フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定は第 2 章の記載と同じ条件で測定した。

電解質膜のイオン交換容量 (IEC; mequiv g<sup>-1</sup>) は滴定法により第 2 章に記載した方法により測定し, 乾燥膜重量当りの交換基のミリモル当量で表した。

電解質膜の蒸留水に対する含水率およびメタノール水溶液に対する含溶媒率は第 2 章と同様にして算出した。

各膜のプロトン伝導度は交流インピーダンス法により第 2 章と同様の方法と条件にて測定した。測定試料の膜厚は 60~130 $\mu\text{m}$  であった。

電解質膜のメタノール透過係数 ( $P_M$ ) は膜を透過するメタノール量を測定することにより第 2 章と同様の方法と条件にて求めた。

**Table 4-1.** IEC, DS, water uptake, and proton conductivity of the membranes

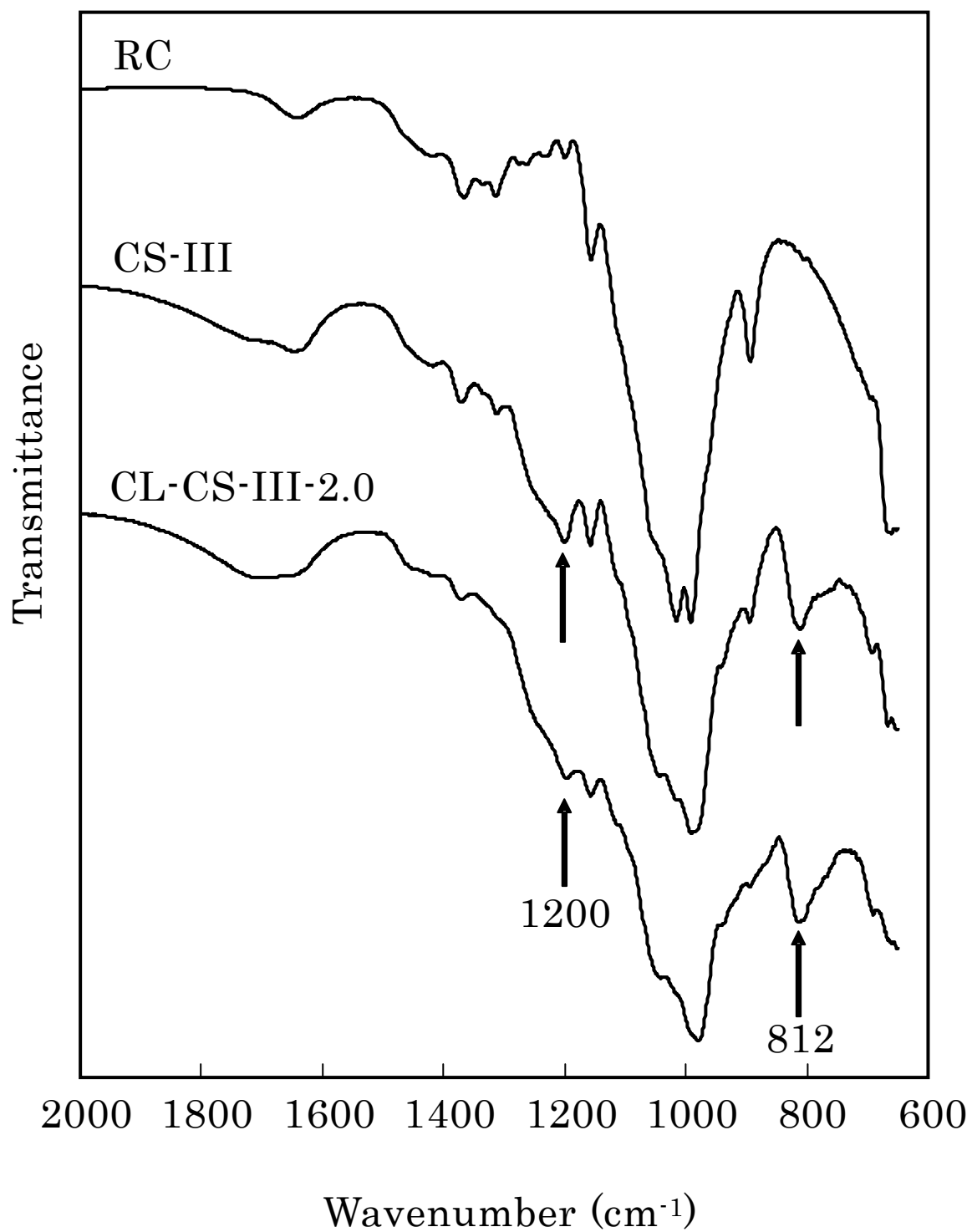
Sample	Weight of SO <sub>3</sub> ·Py (g)	IEC <sup>a)</sup> (mequiv g <sup>-1</sup> )	DS <sup>b)</sup>	Water uptake (g g <sup>-1</sup> )	Proton conductivity <sup>c)</sup> (S cm <sup>-1</sup> )
RC	–	– <sup>d)</sup>	–	1.2	– <sup>d)</sup>
CS-I	0.60	0.38	0.06	2.0	0.027
CS-II	0.80	0.60	0.10	1.8	0.032
CS-III	1.00	0.83	0.15	3.3	0.043
CS-IV	1.20	1.05	0.19	4.2	0.043
Nafion 112 <sup>®</sup>	–	1.00	–	0.32	0.099

<sup>a)</sup> Ion exchange capacity. <sup>b)</sup> The degree of substitution of hydroxyl groups with sulfate groups per component monosaccharide calculated from IEC. <sup>c)</sup> Measured at room temperature. <sup>d)</sup> Not detectable.

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 硫酸基の置換度

RC, CS-III および CL-CS-III-2.0 の IR スペクトルにおいて, サンプル間に差がみられた 650~2000cm<sup>-1</sup> の範囲のデータを Fig. 4-1 に示す. CS-III と CL-CS-III-2.0 では 1200cm<sup>-1</sup> と 812cm<sup>-1</sup> 付近に, それぞれ硫酸化反応によって導入された硫酸基の S=O 伸縮振動と S-O 伸縮振動に基づく新たな吸収ピークが観察された. ここでは示していないが, 硫酸基に由来するこれらのピークは CS-I, CS-II および CS-IV においても同じく観察された. 各 CS 膜の IEC の測定結果からセルロースの構成単糖当りの硫酸基の置換度を求め, その値を Table 4-1 に示す. 置換度は 0.06~0.19 となり, 反応に用いた SO<sub>3</sub>·Py の量に依



**Fig. 4-1.** FT-IR spectra of RC, CS-III, and CL-CS-III-2.0.



じて置換度が増加した。これらの結果からセルロースから硫酸基の置換度の異なる CS 膜が作製されたことが確認できた。Fig. 4-1 において、CL-CS-III-2.0 と CS-III のスペクトルには大きな差は見られなかったが、CL-CS-III-2.0 では  $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$  での吸収がやや大きかった。これは架橋反応により導入された EGDE のエーテル結合に由来する C-O-C 伸縮振動の吸収のためである。

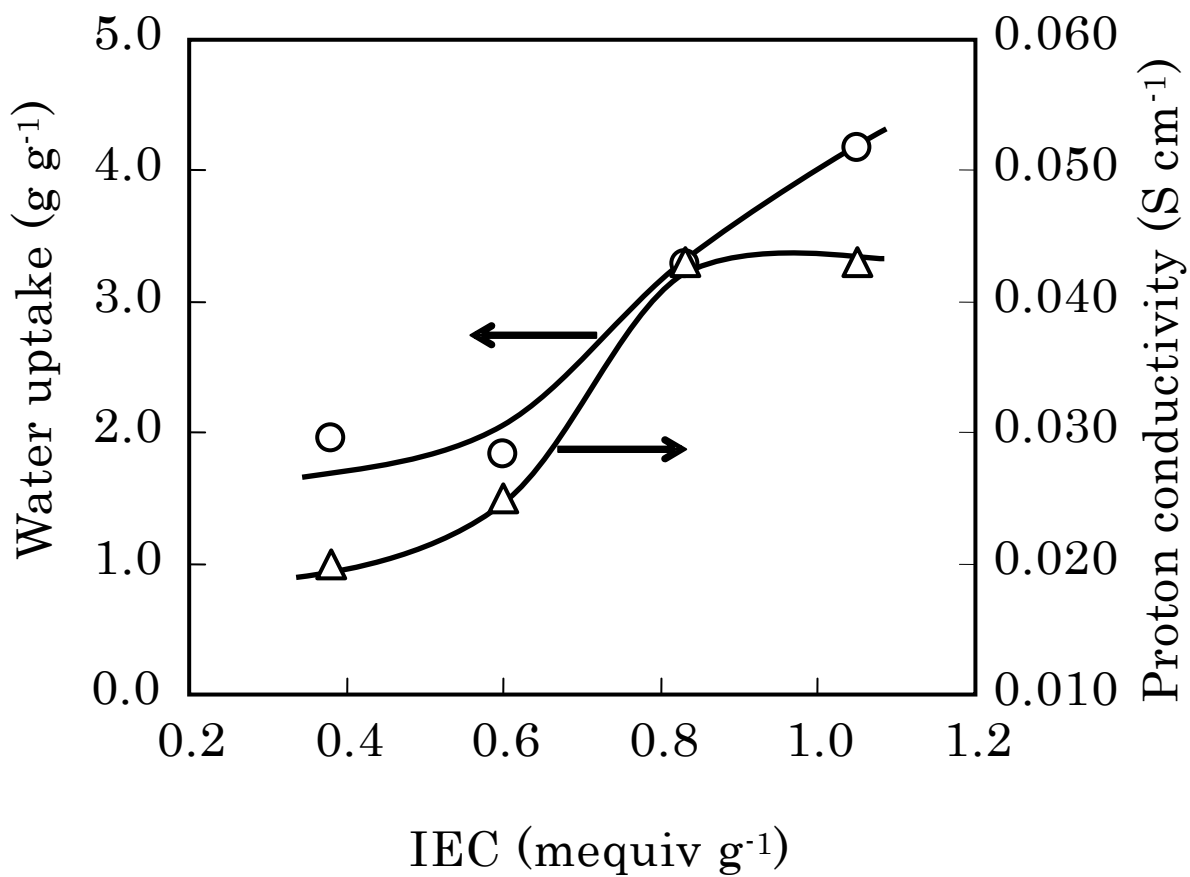
#### 4.3.2 プロトン伝導性

RC および各 CS の含水率、およびプロトン伝導度を Table 4-1 に示す。比較のために Nafion<sup>®</sup> 112 の測定値も示す。RC はプロトン伝導性を示さなかったが、RC を硫酸化した CS はプロトン伝導性を示した。各 CS の含水率とプロトン伝導度の IEC 依存性を Fig. 4-2 に示す。IEC が増加するに従い膜中の親水性基が増加するため含水率も増加した。しかしプロトン伝導度は、IEC が 0.8 程度までは増加したが、0.8 以上ではほぼ一定となった。プロトン伝導度は IEC と含水率の両方に相関し<sup>10)</sup>、一般には、IEC が増加するほど膜中の電荷密度が高くなるためにプロトン伝導度は増加する。また、プロトンは膜中の水分子を介して移動するため、膜の含水率が増加するほどプロトン伝導度は増加する。しかし、IEC に比べ含水率が大きすぎると、膜中の電荷キャリア濃度が低くなるためプロトン伝導度は減少する<sup>11)</sup>。そのため、CS 膜では IEC が 0.8 以上では IEC 増加の効果よりもむしろ含水率の増加による電荷キャリア濃度の希釈の影響が大きくなり、プロトン伝導度は一定になったと考えられる。

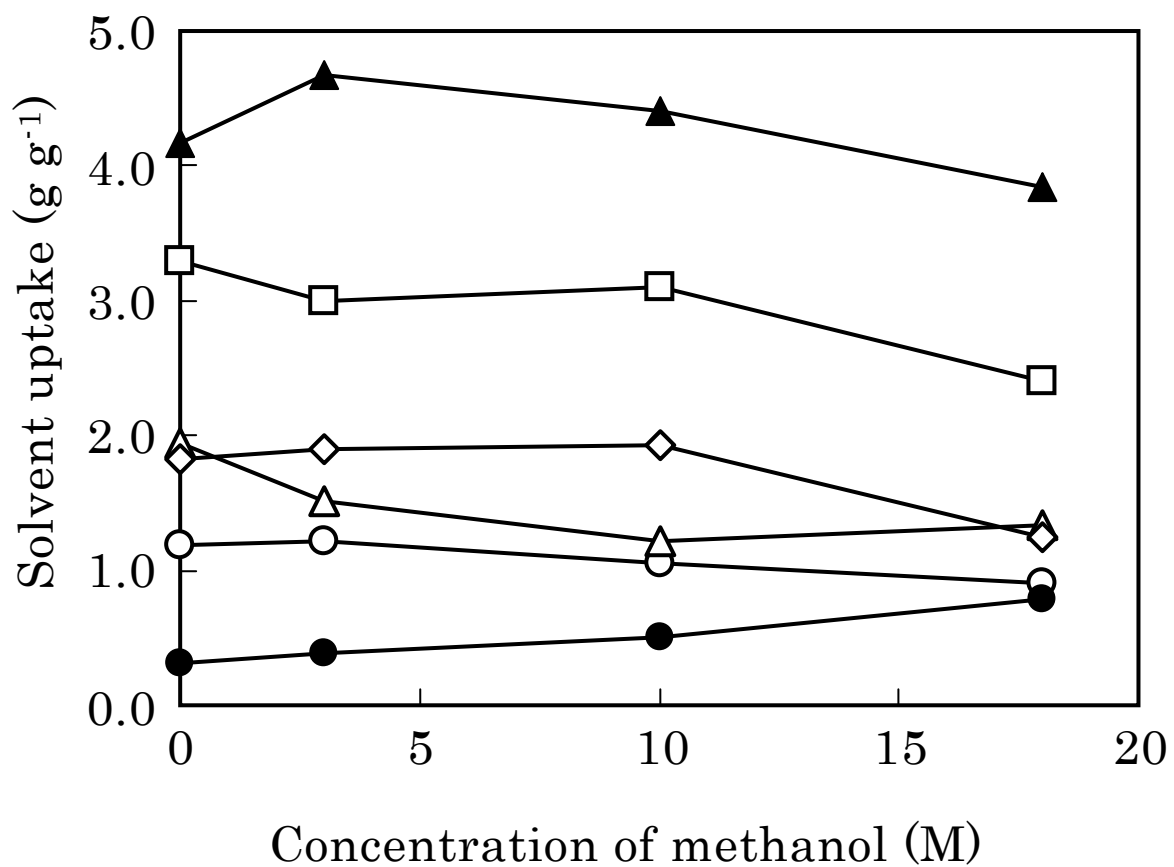
#### 4.3.3 メタノール透過性

RC、各 CS、および Nafion<sup>®</sup> 112 の各メタノール濃度における含溶媒率を Fig. 4-3 に示す。各 CS を比較すると、膜中に存在する硫酸基が水に対して強い親和性を示すため、硫酸基の置換度が高くなるほどより大きい含溶媒率を示した。Nafion<sup>®</sup> 112 と CS の比較では、Nafion<sup>®</sup> 112 はメタノール濃度が高くなるほど含溶媒率が増加したのに対し、CS の含溶媒率はほぼ一定でありメタノール濃度依存性はほとんどなかった。

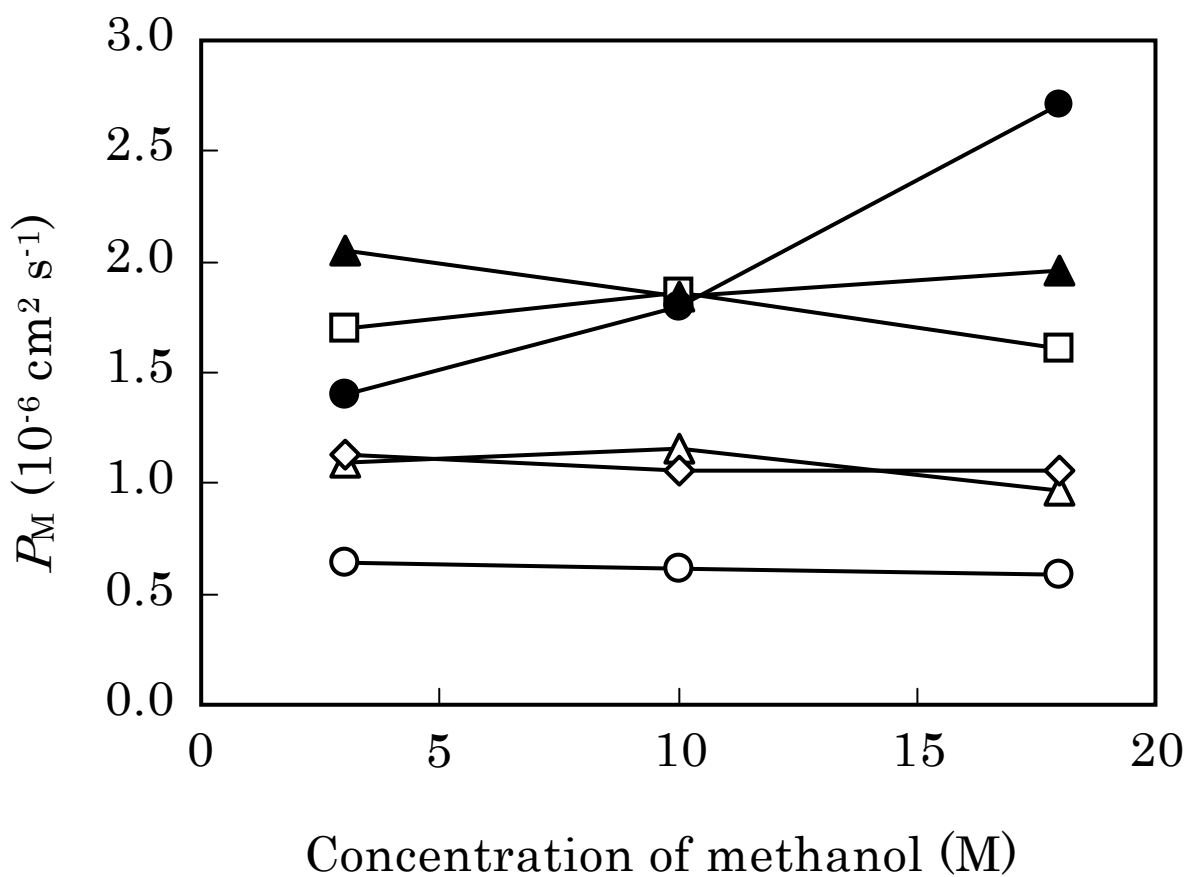
RC、各 CS、および Nafion<sup>®</sup> 112 の各メタノール濃度における  $P_M$  を Fig. 4-4 に示す。



**Fig. 4-2.** IEC dependence of water uptake and proton conductivity for CS membranes:  $\circ$ , water uptake;  $\triangle$ , proton conductivity.



**Fig. 4-3.** Methanol concentration dependence of solvent uptake: ○, RC; △, CS-I; ◇, CS-II; □, CS-III; ▲, CS-IV; ●, Nafion® 112.



**Fig. 4-4.** Methanol concentration dependence of  $P_M$ : ○, RC(83 μm); △, CS-I(109 μm); ◇, CS-II(116 μm); □, CS-III(133 μm); ▲, CS-IV(128 μm); ●, Nafion® 112(66 μm). The values in parentheses are the thickness of the membranes swelled in water.

**Table 4-2.** IEC, water uptake, and proton conductivity of the membranes

Sample	EGDE (mL)	IEC (mequiv g <sup>-1</sup> )	Water uptake (g g <sup>-1</sup> )	Proton conductivity <sup>a)</sup> (S cm <sup>-1</sup> )
CL-CS-III-0.3	0.3	0.98	2.7	0.050
CL-CS-III-1.0	1.0	1.08	1.6	0.081
CL-CS-III-2.0	2.0	0.97	0.95	0.081

<sup>a)</sup> Measured at room temperature.

各 CS の  $P_M$  を比較すると含溶媒率と同じく親水性の高い CS 膜ほど  $P_M$  は大きくなった。含溶媒率が高いとメタノール分子が膜の分子鎖間を通り抜けしやすく  $P_M$  が増大するものと考えられる。Nafion<sup>®</sup> 112 と CS の比較では、CS はメタノール濃度に関わらず  $P_M$  がほぼ一定なのに対して、Nafion<sup>®</sup> 112 はメタノール濃度が増大するにつれて  $P_M$  が大きく増加した。RC 膜のパーバレーション法によるエタノール水溶液の分離においては RC 膜が親水性であるため水がエタノールよりも優先的に膜を透過し、エタノール濃度が高いほど高い分離係数を示す<sup>2)</sup>。CS 膜のメタノール透過に関しても膜の親水性のためメタノール分子の透過が抑制され、また膜の含溶媒率がメタノール濃度にほとんど依存しないため (Fig. 4-3), 高濃度メタノール水溶液の場合でも  $P_M$  が増加しなかったものと考えられる。

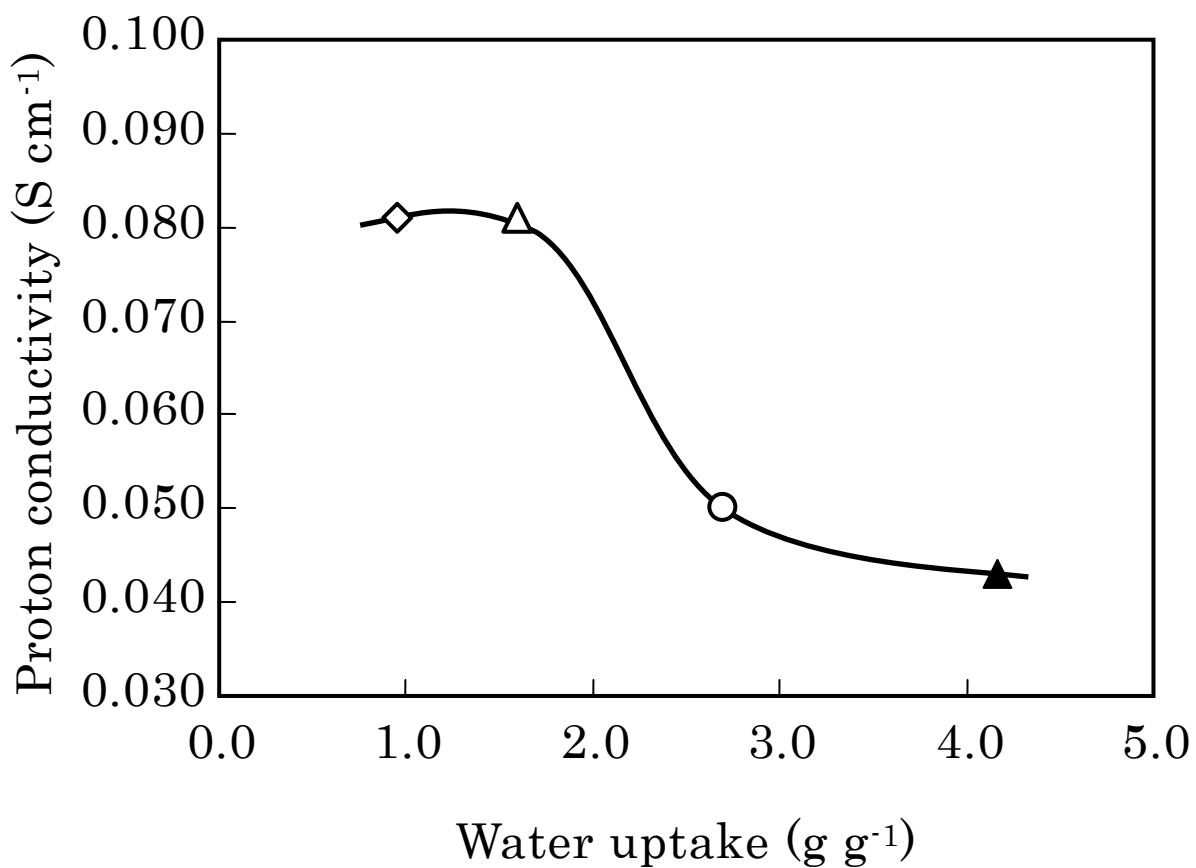
#### 4.3.4 架橋膜の特性

CS-III の各架橋膜の IEC, 含水率, およびプロトン伝導度を Table 4-2 に示す。含水率を比較すると、架橋膜は未架橋膜よりも低い含水率を示し、架橋に用いた EGDE 量が多くなるほど含水率は減少した。これにより、CS は EGDE により架橋され、その架橋密度は EGDE の量の増加とともに高くなることがわかった。IEC を比較すると、すべての架橋膜は架橋前よりも高くなった。これは CS-III では塩酸溶液によるイオン交換時に膜中の硫酸

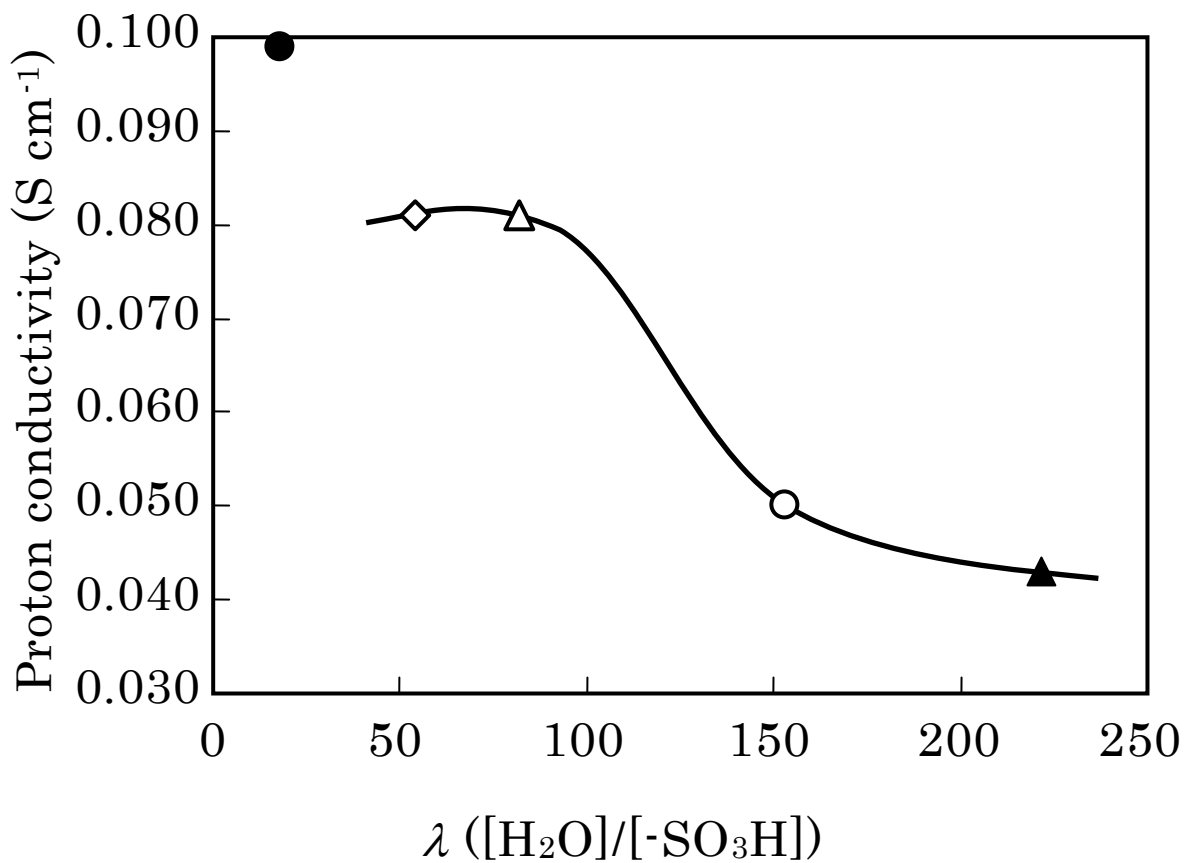
基の置換度が高く親水性の高い硫酸セルロースが塩酸溶液に溶解してしまったのに対し、架橋膜では硫酸セルロースの分子間が架橋されることにより、硫酸基の置換度の高い硫酸セルロースが溶解せずに膜中に保持されたためである。プロトン伝導度は架橋によって増加し、特に CL-CS-III-1.0 と CL-CS-III-2.0 のプロトン伝導度は  $0.081\text{ S cm}^{-1}$  を示し Nafion<sup>®</sup> 112 に匹敵する値であった。

各架橋膜およびこれらと同程度の IEC を有する CS-IV の含水率とプロトン伝導度の関係を Fig. 4-5 に示す。プロトン伝導度は含水率が減少するにつれて増大するが、含水率が 1.5 程度以下ではほぼ一定となった。含水率が 1.5 以上の領域では含水率が減少すると膜中の電荷キャリアである硫酸基の濃度が増加するためプロトン伝導度が増大する一方、含水率が 1.5 以下の領域では含水率が減少するとプロトン伝導のためのイオンチャンネルの形成が妨げられる影響が顕著になるためプロトン伝導度はほぼ一定となると考えられる。CS-IV および各 CL-CS-III の含水率と IEC から電解質膜中の硫酸基当たりの水分子の数 ( $\lambda$ ) を求め、 $\lambda$  とプロトン伝導度との関係を Fig. 4-6 に示す。比較のため Nafion<sup>®</sup> 112 の値もあわせて示す。各電解質膜間の IEC に大きな違いがないため Fig. 4-5 と同様の傾向を示し、プロトン伝導度は  $\lambda$  が 80 程度以下ではほぼ一定となった。Nafion<sup>®</sup> 112 は CS 膜と比較してより小さい  $\lambda$  ( $=18$ ) で高いプロトン伝導度を示したのに対し、CS 膜は  $\lambda$  が高くプロトン伝導度も低かった。Nafion<sup>®</sup> は Fig. 1-4 に示すようにフルオロカーボン骨格とスルホン酸基を有する側鎖からなる構造である。Nafion<sup>®</sup> は含水時には疎水性の骨格部と親水性の側鎖部がナノ相分離し、スルホン酸基が会合して親水性のイオンクラスター構造を形成することが提案されており、プロトンはこのクラスターネットワークを伝って移動するため Nafion<sup>®</sup> は高いプロトン伝導性を示すと考えられている<sup>12)</sup>。CS 膜ではセルロース骨格と導入された硫酸基のどちらも親水性であり、はっきりとした相分離構造が形成されないため Nafion<sup>®</sup> よりも含水率と  $\lambda$  が高くプロトン伝導度も低かったと考えられる。

各架橋膜の含溶媒率のメタノール濃度依存性を Fig. 4-7 に示す。分子間が架橋されたことにより膜の膨潤が抑制され、メタノール濃度によらず架橋膜の含溶媒率は未架橋膜より

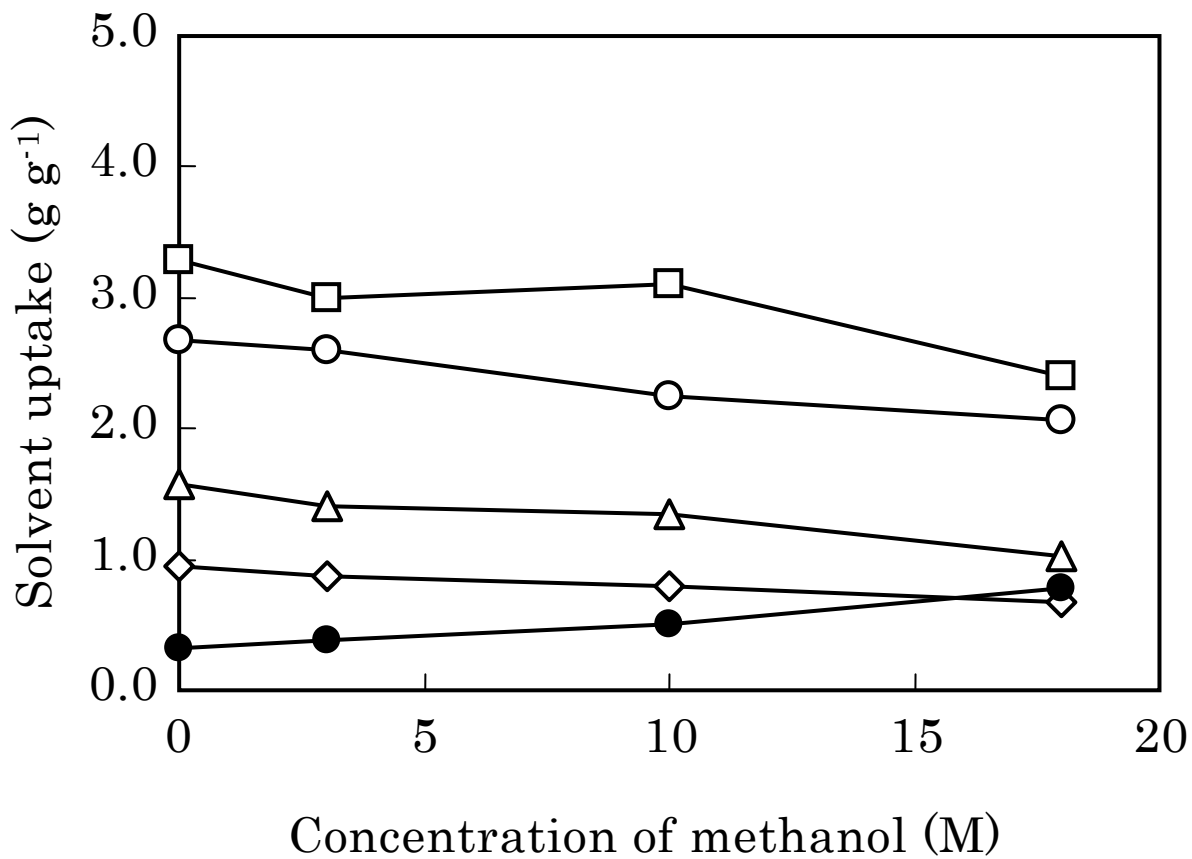


**Fig. 4-5.** Water uptake dependence of proton conductivity: ▲, CS-IV; ○, CL-CS-III-0.3; △, CL-CS-III-1.0; ◇, CL-CS-III-2.0.

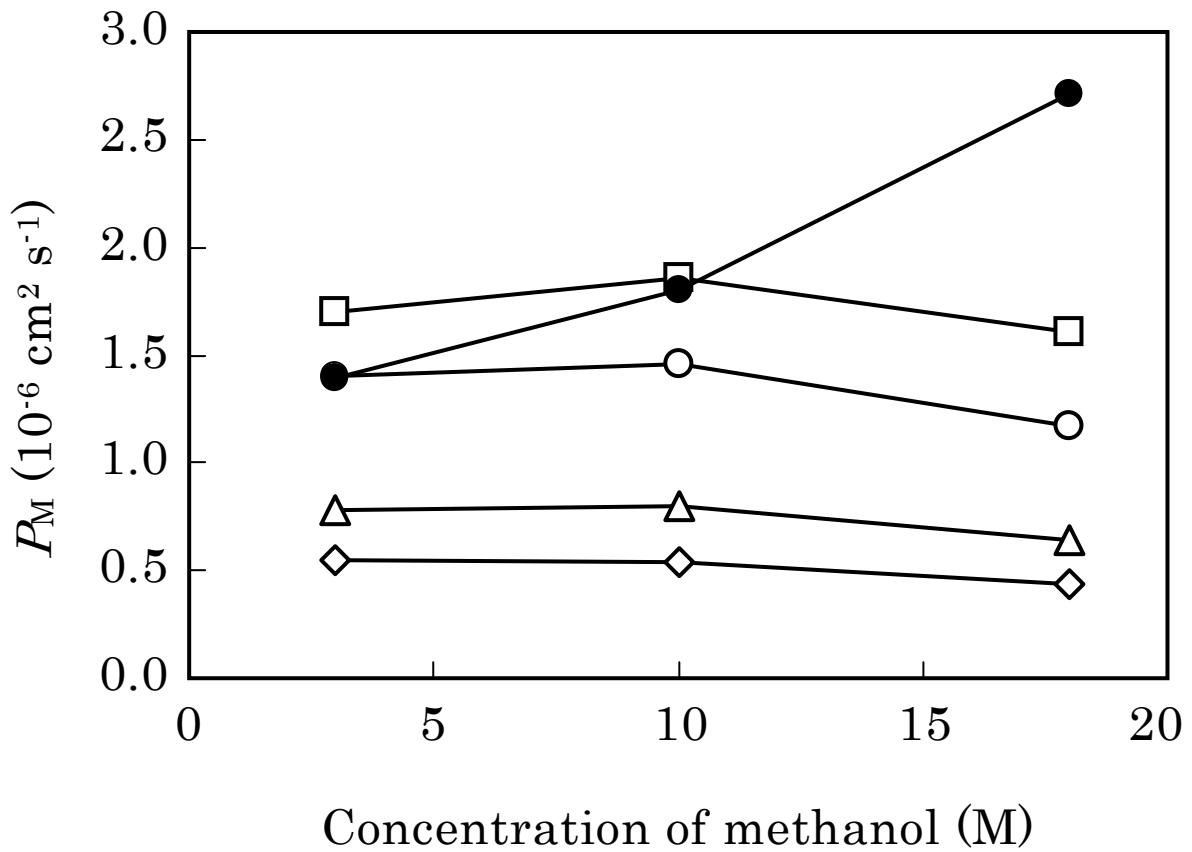


**Fig. 4-6.** Relationship between the number of water molecules per sulfonic acid group,  $\lambda$ , and the proton conductivity for CS and CL-CS membranes: ▲, CS-IV; ○, CL-CS-III-0.3; △, CL-CS-III-1.0; ◇, CL-CS-III-2.0; ●, Nafion<sup>®</sup> 112.





**Fig. 4-7.** Methanol concentration dependence of solvent uptake:  $\square$ , CS-III;  $\circ$ , CL-CS-III-0.3;  $\triangle$ , CL-CS-III-1.0;  $\diamond$ , CL-CS-III-2.0;  $\bullet$ , Nafion<sup>®</sup> 112.



**Fig. 4-8.** Methanol concentration dependence of  $P_M$ :  $\square$ , CS-III(133  $\mu\text{m}$ );  $\circ$ , CL-CS-III-0.3(124  $\mu\text{m}$ );  $\triangle$ , CL-CS-III-1.0(80  $\mu\text{m}$ );  $\diamond$ , CL-CS-III-2.0(76  $\mu\text{m}$ );  $\bullet$ , Nafion<sup>®</sup> 112(66  $\mu\text{m}$ ). The values in parentheses are the thickness of the membranes swelled in water.

も減少し、架橋密度が高くなるほど含溶媒率は低下した。架橋膜においても未架橋膜と同様に含溶媒率のメタノール濃度依存性はほとんどなかった。各架橋膜の  $P_M$  のメタノール濃度依存性を Fig. 4-8 に示す。架橋により電解質膜の含溶媒率が抑制されたことにより架橋膜は未架橋膜よりも小さい  $P_M$  を示し、高架橋密度の膜ほど  $P_M$  が小さくなった。また、検討した中では CL-CS-III-2.0 が最も低い  $P_M$  を示し、測定した中では最も低濃度である 3M メタノール水溶液においても Nafion® 112 と比較して 1/2 以下のメタノール透過性を示した。これらの結果より CS のメタノール透過を抑制するためには架橋を行うことが効果的であることがわかった。

以上のことから、CS 膜に対し架橋を行うことにより膜の IEC の増加と含溶媒率の減少が生じ、その結果、プロトン伝導度の向上と  $P_M$  の低減の両立が可能であることがわかった。また、CS 膜では  $P_M$  がメタノール濃度依存性を示さないことから、より高濃度のメタノールを用いた DMFC 用の電解質膜に適用した場合に有効であると考えられる。

#### 4.4 結 言

RC 膜を硫酸化した CS 膜はプロトン伝導性を示し、含溶媒率と  $P_M$  はメタノール濃度によらずほぼ一定であった。CS 架橋膜は未架橋膜よりも高いプロトン伝導性を示すとともに、メタノール透過が抑制された。プロトン伝導度の増加は架橋により含水率が減少し膜中の硫酸基の濃度が増加したため、メタノール透過の減少は架橋により含溶媒率が減少したためである。CS 架橋膜は室温にて Nafion® 112 に匹敵する  $0.081\text{S cm}^{-1}$  のプロトン伝導度を示し、メタノールの透過抑制は Nafion® 112 よりも優れていた。硫酸セルロースの架橋膜は高濃度メタノールを燃料とする DMFC 用の電解質膜への応用の可能性を有することが示唆された。

## 参考文献

- 1) 山根千弘, 中塚修志, “セルロースの科学”, 朝倉書店, 磯貝明編, 東京 (2003), pp. 103-107.
- 2) H. Suematsu, K. Harada, and T. Kataoka, 膜, **14**, 337 (1989).
- 3) 岡島邦彦, “セルロースの事典”, セルロース学会編, 朝倉書店, 東京 (2000), p. 16.
- 4) 荒井健一郎, 郷田英樹, 繊維学会誌, **49**, 482 (1993).
- 5) K. Kamide, K. Okajima, T. Matsui, M. Ohnishi, and H. Kobayashi, *Polym. J.*, **15**, 309 (1983).
- 6) H. H. Schwarz, R. Apostel, and D. Paul, *J. Membr. Sci.*, **194**, 91 (2001).
- 7) A. Vikartovska, M. Bucko, D. Mislovicova, V. Paetoprsty, P. Gemeiner, and I. Lacik, *Enzyme. Microb. Technol.*, **41**, 748 (2007).
- 8) G. Chen, S. Yao, Y. Guan, and D. Lin, *Colloids Surf. B*, **45**, 136 (2005).
- 9) H. Dautzenberg, U. Schuldt, D. Lerche, H. Woehlecke, and R. Ehwald, *J. Membr. Sci.*, **162**, 165 (1999).
- 10) C. Dai, C. Liu, Y. Lee, C. Chang, C. Chao, and Y. Cheng, *J. Power Sources*, **177**, 262 (2008).
- 11) J. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, *Chem. Mater.*, **17**, 2413 (2005).
- 12) K. A. Mauritz, and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).

## 第5章 架橋スルホエチルセルロース電解質膜のメタノール透過性とプロトン伝導性

### 5.1 緒言

セルロースは Fig. 1-2 に示すように  $\beta$ -D-グルコースが  $\beta$ -1,4 グリコシド結合した構造であり、構成するグルコース単位に存在するヒドロキシ基を別な官能基で置換することにより様々な誘導体に変化させることが可能である。第4章ではヒドロキシ基を硫酸基で置換することにより硫酸セルロース膜を作製し、メタノール透過性とプロトン伝導性を評価した。しかし、セルロースエステルである硫酸セルロースは酸性状態で加熱されると硫酸基が加水分解されるため<sup>1)</sup>、硫酸セルロース膜を電解質膜として用いる場合に酸化安定性の面で問題があった。本章では、加水分解に対してセルロースエステルより安定なセルロースエーテルであるスルホエチルセルロース (SEC) に着目した。SEC はセルロース上のヒドロキシ基をスルホエチル基で置換したセルロース誘導体であり、クロマトグラフィー用イオン交換体として利用されている<sup>2)</sup>。また、SEC とカチオン性ポリマーとをポリイオンコンプレックスとすることにより、バイオ触媒のカプセル化材としての検討<sup>3)</sup>やパーベーレーション法によるアルコール水溶液からの水の分離膜としての検討が行われている<sup>4)~6)</sup>。SEC はスルホン酸基を有することからプロトン伝導性を示すと考えられ、さらに生分解性であることから、SEC はメタノール透過抑制に優れ廃棄時には環境への悪影響を及ぼすことがなく低コストな DMFC 用電解質膜となることが期待される。

スルホエチル基の置換度が高い SEC は水溶性高分子となるため、そのままでは電解質膜としては利用できない。しかし、SEC に架橋を行うことにより水に不溶な膜として利用することができる。本章は、スルホエチル基の置換度と架橋密度の異なる架橋 SEC 電解質膜を作製し、これらの膜の熱的・化学的安定性、力学強度、含水率、プロトン伝導度およびメタノール透過性を評価し、置換度と架橋効果について検討する。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試薬

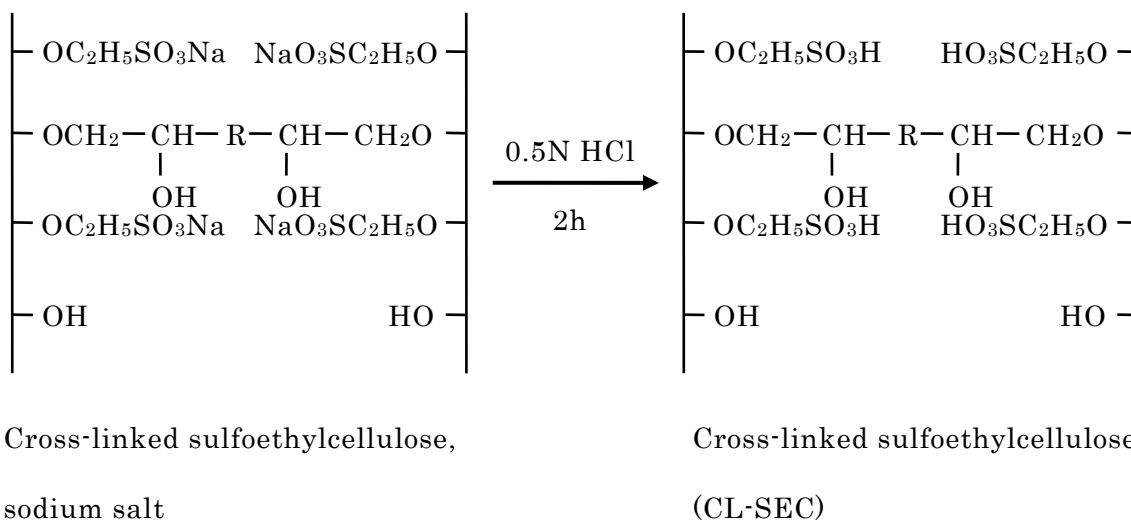
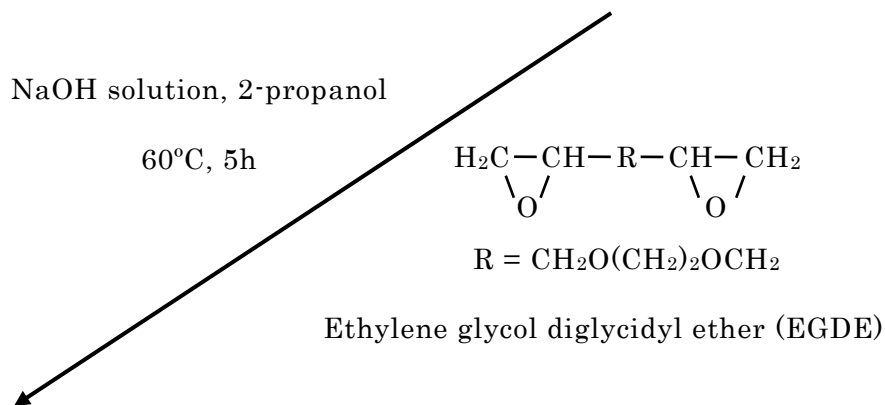
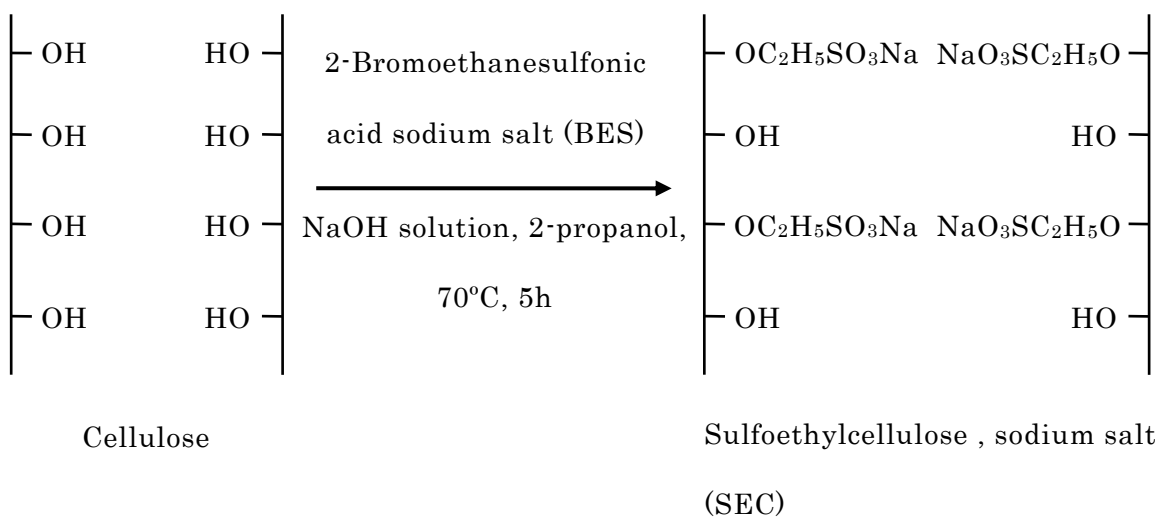
セルロースは、シグマアルドリッチジャパン（株）より購入した SIGMA® cellulose, fibrous, medium をそのまま用いた。2-ブロモエタンスルホン酸ナトリウム（BES）およびエチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDE）は和光純薬工業（株）から購入したものをそのまま用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。

### 5.2.2 スルホエチルセルロースの作製

2-プロパノールにセルロースを 1.8g と所定量の水酸化ナトリウム水溶液を加え室温にて 1 時間かくはんした。これに所定量の BES を加え、70°C で 5 時間スルホエチル化反応を行った。得られた生成物をろ別後、70wt%メタノール水溶液にて十分洗浄し、さらにメタノールにて洗浄し乾燥することにより SEC を得た。この反応スキームを Scheme 5-1 に示す。Table 5-1 に示すようにスルホエチル化反応における BES の量を変えることによりスルホエチル基の置換度が異なる 4 種類の SEC (SEC-I, SEC-II, SEC-III および SEC-IV) を作製した。

### 5.2.3 架橋スルホエチルセルロース膜の作製

SEC の約 1.5wt%水溶液をシャーレに流し込み、室温にて乾燥を行いキャスト法により電解質膜を作製した。この SEC 膜を 2-プロパノールに EGDE および 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液を所定の割合で混合した架橋反応溶液に浸漬し、60°C にて 5 時間架橋反応を行った。得られた膜を 70wt%メタノール水溶液にて十分洗浄後、さらにメタノールにて洗浄し乾燥することにより架橋電解質膜を得た。この架橋膜を 0.5N 塩酸溶液に 2 時間浸漬後、蒸留水で十分洗浄することにより CL-SEC 電解質膜を作製した。この反応スキームを Scheme 5-1 に示す。架橋反応は架橋剤である EDGE の濃度を変えることにより 5 条件で行い、架橋反応溶液として 2-プロパノールに 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液を 17vol%, EGDE を 2vol%, 4vol%, 8vol%, 17vol% および 33vol% の割合で混合したものをを用いた。



**Scheme 5-1.** Preparation of sulfoethylcellulose and cross-linked sulfoethylcellulose.

**Table 5-1.** Reaction conditions of sulfoethylation

Sample	NaOH solution		BES <sup>a)</sup>	DS <sup>b)</sup>
	(wt%)	(g)		
SEC-I	28.6	5.6	0.45	0.25
SEC-II	28.6	5.6	0.68	0.35
SEC-III	28.6	5.6	0.90	0.39
SEC-IV	44.4	7.2	1.8	0.42

a) Molar ratio of BES to a monosaccharide component in cellulose. b) The degree of substitution of hydroxyl groups with sulfoethyl groups per component monosaccharide.

スルホエチル基の置換度の異なる 4 種類の SEC 膜 (SEC-I~SEC-IV) に対し架橋反応を行うことにより, 架橋電解質膜 (CL-SEC-x-y) を作製した. 試料コード中の x は x=I~IV, y (=2, 4, 8, 17, 33) は反応溶液の架橋剤濃度である. このようにして作製した CL-SEC 膜は Fig. 5-1 に示すような無色透明の自立膜であった.

#### 5.2.4 特性評価

フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定は第 2 章の記載と同じ条件で測定した.

スルホエチル化反応によりセルロースに置換されたスルホエチル基の置換度を滴定法により測定した. SEC を塩酸酸性の 70wt%メタノール水溶液に浸漬しナトリウムイオンを水素イオンに置換し, メタノールにて十分洗浄後, 真空乾燥し重量を測定した. この SEC を蒸留水に溶解し, フェノールフタレインを指示薬として 0.02N 水酸化ナトリウム水溶液にて滴定した. 置換度はグルコース残基当たりのスルホエチル基の導入量で表した.

電解質膜のイオン交換容量 (IEC; mequiv g<sup>-1</sup>) は滴定法により第 2 章に記載した方法により測定し, 乾燥膜重量当りの交換基のミリモル当量で表した.

電解質膜の蒸留水に対する含水率およびメタノール水溶液に対する含溶媒率は第 2 章と





**Fig. 5-1.** The photograph of CL-SEC membrane.

同様にして算出した。

熱重量測定は（株）リガク製示差熱天秤（TG8120）を用いてアルゴン雰囲気下，昇温速度  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて室温～ $500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行った。

酸化安定性試験は Fenton 試験により行った。電解質膜（ $20\text{mm}\times 10\text{mm}$ ，膜厚  $41\sim 42\mu\text{m}$ ）を  $25^{\circ}\text{C}$ の Fenton 試薬（ $30\text{ppm}$ の  $\text{FeSO}_4$ を含む  $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液）に浸漬し，膜が溶液に完全に溶解するまでの時間を測定することにより酸化安定性を評価した。

加水分解安定性試験は電解質膜（ $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ ）を  $0.5\text{N}$ 塩酸溶液に浸漬し  $100^{\circ}\text{C}$ にて  $1$ 時間保持することにより行った。試験前後で IEC を測定することにより加水分解安定性を評価した。

引張試験は Stable Micro Systems Ltd.製テクスチャーアナライザー（TA. XTplus）を用いて室温にて引張速度  $10\text{mm min}^{-1}$ にて行った。試験は長方形に切断した乾燥状態の膜

(幅 2.7~5.5mm, 膜厚 28~51 $\mu\text{m}$ )および吸水状態の膜(幅 4.8~6.8mm, 膜厚 57~116 $\mu\text{m}$ )に対してつかみ具間距離 20mm にて行い, 3 回測定した平均を用いた.

各膜のプロトン伝導度は交流インピーダンス法により第 2 章と同様の方法と条件にて測定した. ただし, 測定の温度範囲は 15~65 $^{\circ}\text{C}$ で行い測定試料の膜厚は 50~116 $\mu\text{m}$ であった.

電解質膜のメタノール透過係数 ( $P_M$ ) は膜を透過するメタノール量を測定することにより求めた. アクリル樹脂製 H 型セル間に吸水状態の電解質膜を挟み込み, 一方のセルに蒸留水を入れ, 他方のセルには 1M から 18M のメタノール水溶液を入れ 25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中でかくはんした. セル間の開口部は直径 16mm であり, セルの容量は 50mL であった. 1 時間または 3 時間後に蒸留水中に溶出したメタノール量を (株) 島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14B を用いて測定した. なお, 測定試料の膜厚は吸水時に 55~70 $\mu\text{m}$  の範囲となるように調製した.

## 5.3 結果および考察

### 5.3.1 スルホエチル基の置換度および膜の架橋密度

セルロースおよび SEC-IV の FT-IR スペクトル Fig. 5-2 に示す. SEC-IV では 1030 $\text{cm}^{-1}$  と 1160 $\text{cm}^{-1}$  付近に, スルホエチル化反応によって導入されたスルホン酸基の S=O 結合による対称および反対称伸縮振動に基づく新たな吸収ピークが観察された<sup>7)</sup>. ここでは示していないがスルホン酸基に由来するこれらのピークは SEC-I, SEC-II および SEC-III においても同じく観察された. 各 SEC に対するスルホエチル基の置換度を Table 5-1 に示す. 置換度は 0.25~0.42 となり, 反応に用いた BES の量に応じて置換度が増加した. これらの結果からセルロースからスルホエチル基の置換度の異なる SEC が合成されたことが確認できた.

置換度の異なる CL-SEC 膜について, 架橋剤濃度に対する含水率と IEC の関係を Fig. 5-3 に示す. 未架橋の SEC 膜は水溶性であるが架橋を行うことにより水に不溶な膜とする

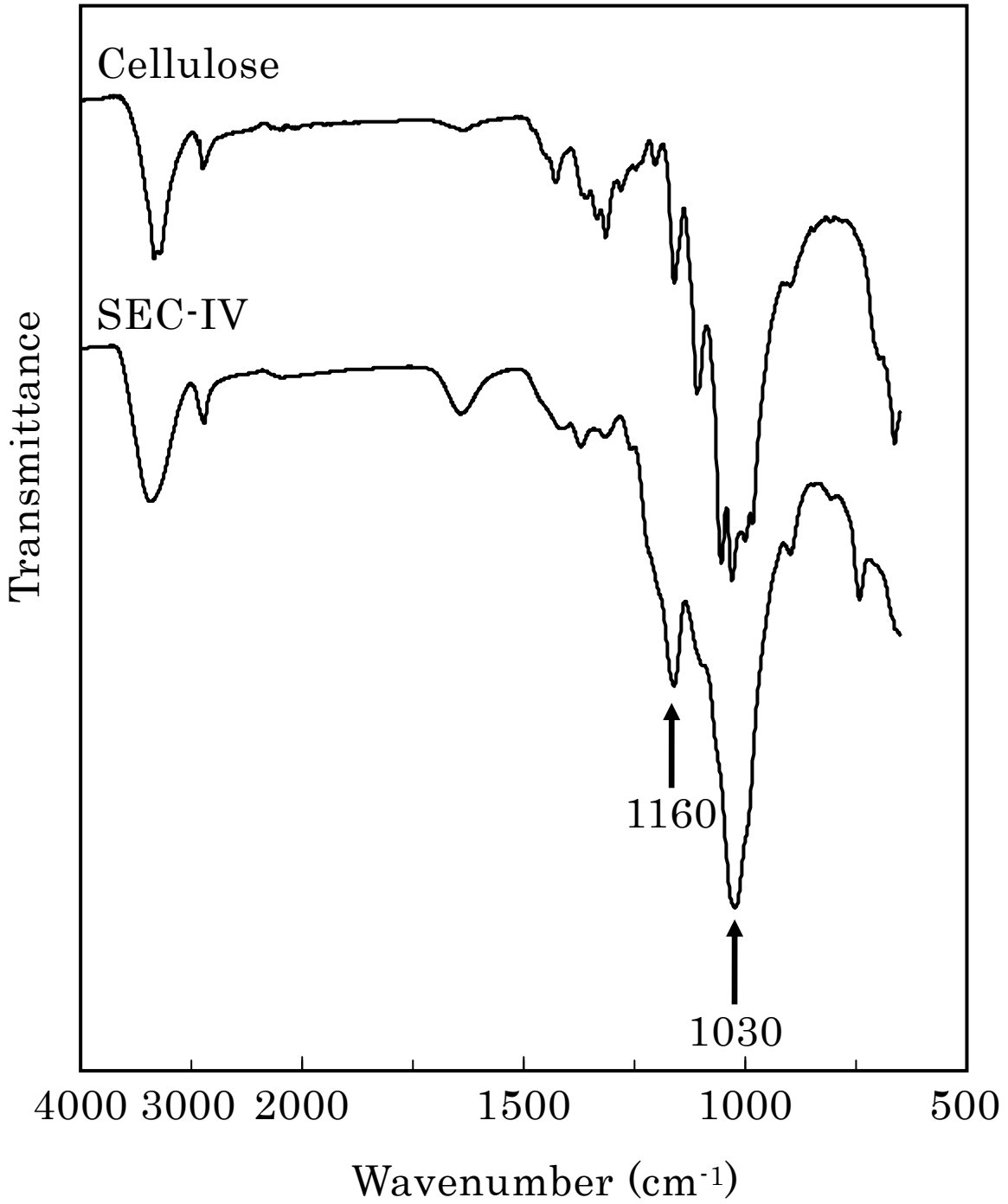
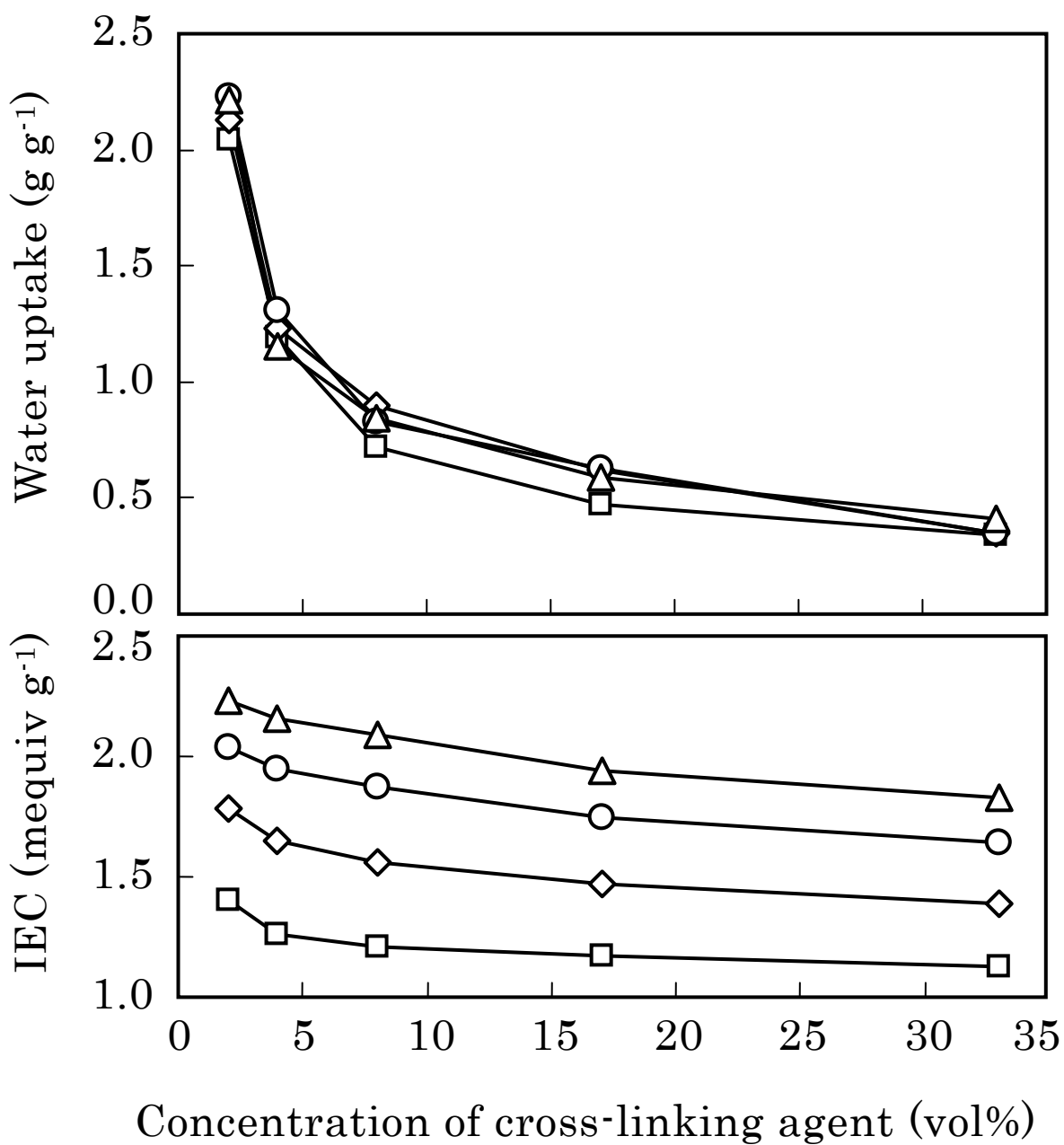


Fig. 5-2. FT-IR spectra of cellulose and SEC-IV.



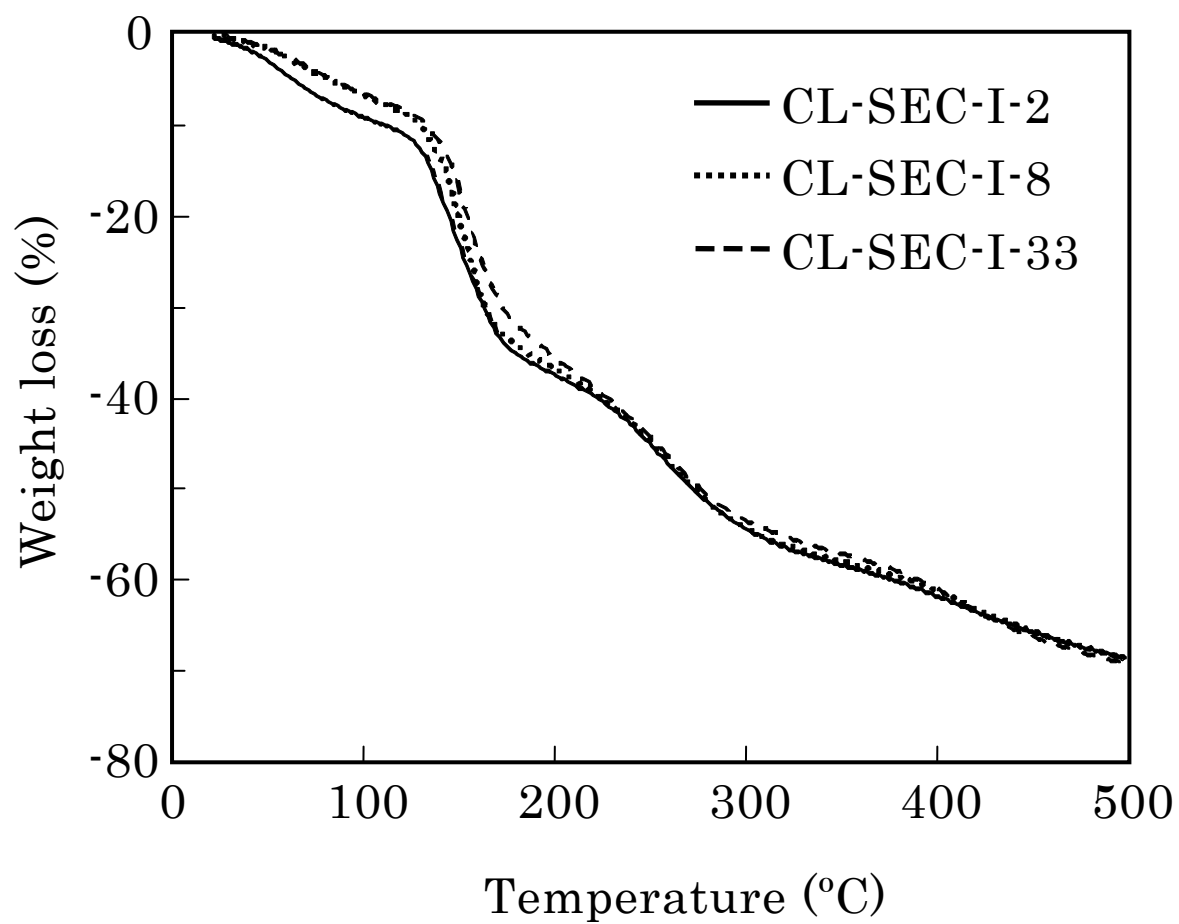
**Fig. 5-3.** Water uptake and IEC of CL-SEC membranes as a function of concentration of cross-linking agent:  $\square$ , CL-SEC-I;  $\diamond$ , CL-SEC-II;  $\circ$ , CL-SEC-III;  $\triangle$ , CL-SEC-IV.

ことができた。また、架橋剤濃度が高いほど含水率が大きく減少し架橋密度の高い膜が得られた。架橋剤である EDGE 濃度が高いほど架橋点となる SEC 分子鎖間の結合が増えることにより膜の弾性率が増加し、含水率が低下するためである。CL-SEC 膜の置換度と IEC との間には相関がみられたのに対し、含水率については置換度の高い膜がやや大きい傾向を示したが大きな差はなかった。一般に IEC の高い電解質膜は親水性が増すため含水率が高くなるが、CL-SEC 膜では IEC の違いによる含水率の差はあまりなく、主に架橋の度合いによって含水率が変化した。また、架橋剤濃度の増加にともない IEC がやや減少したが、これは SEC 主鎖に EGDE が結合したことによりイオン交換基の濃度が低下したためであると考えられる。

### 5.3.2 熱安定性、酸化安定性および力学特性

各 CL-SEC-I~CL-SEC-IV 膜の熱重量曲線を Fig. 5-4~5-7 にそれぞれ示す。どの膜も室温~140℃まで、140℃~240℃まで、240℃~290℃まで、290℃以上の4段階の重量減少を示した。最初の段階は電解質膜に水和した水の蒸発による重量減少、第2と第3段階でスルホン酸基やセルロース主鎖の分解による減少が生じ、その後の減少は炭化に至る過程での減少によるものと考えられる。Fig. 5-4~5-7 それぞれにおいて架橋密度の異なる膜間を比較すると、いずれも架橋密度の低い膜のほうがわずかに分解開始温度が低く初期の重量減少が大きかったが、膜の架橋密度の違いによる熱分解温度の差はほとんどみられなかった。置換度の異なる CL-SEC-I~CL-SEC-IV 間を比較すると CL-SEC-I < CL-SEC-II < CL-SEC-III < CL-SEC-IV の順でより置換度の高い膜が重量減少量が大きかった。

CL-SEC 膜の酸化安定性を膜が 25℃にて Fenton 試薬に完全に溶解する時間により評価した。その結果を Table 5-2 に示す。架橋密度の低い CL-SEC-I-2 および CL-SEC-IV-2 は 4h で、架橋密度の高い CL-SEC-I-33 と CL-SEC-IV-33 は 13h と 12h で溶解し、架橋密度の高い膜が酸化安定性が高かった。架橋によりセルロース主鎖間が結合されたため酸化分解に対する耐性が向上したのと考えられる。CL-SEC-I と CL-SEC-IV との間では溶解するまでの時間に大きな差はなく、酸化安定性に対して置換度の違いによる影響はほとんど



**Fig. 5-4.** Thermogravimetric curves of CL-SEC-I membranes.

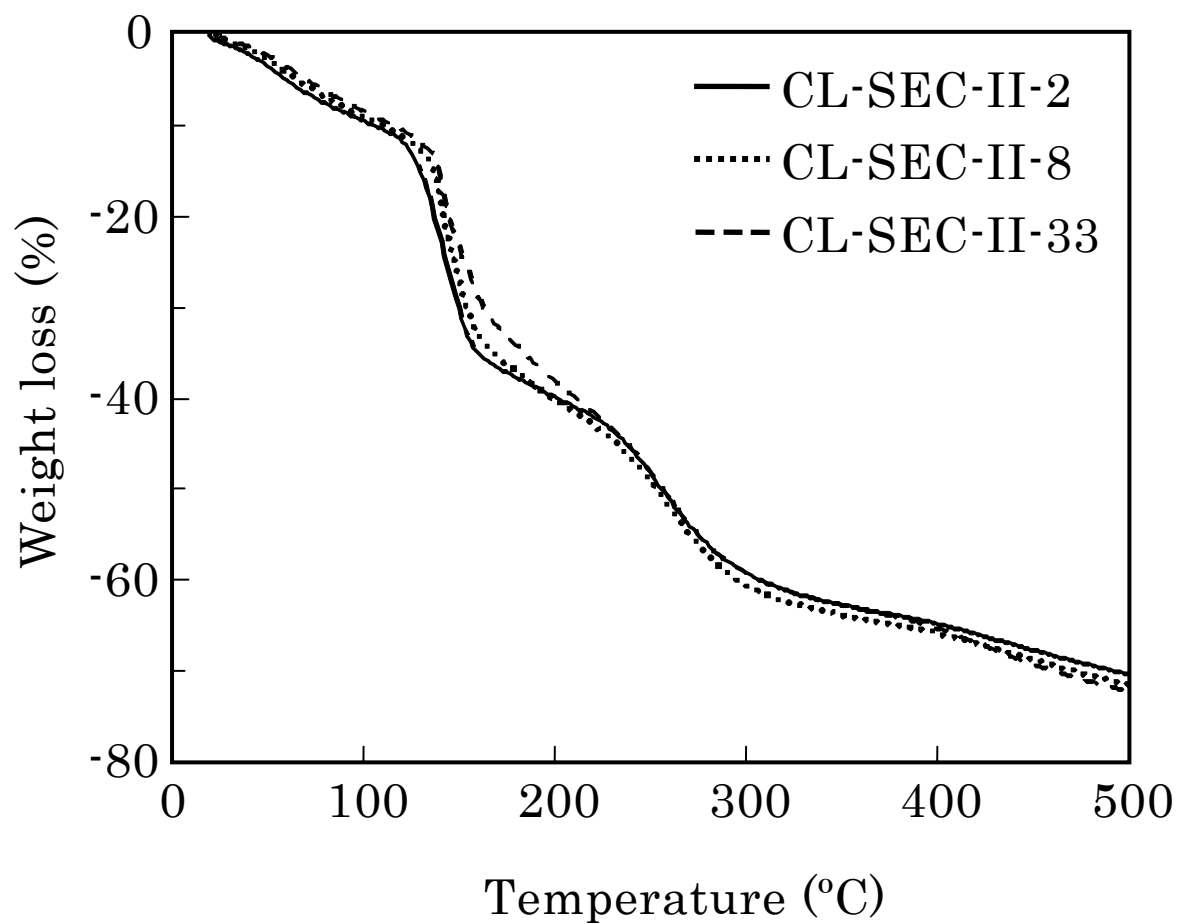


Fig. 5-5. Thermogravimetric curves of CL-SEC-II membranes.

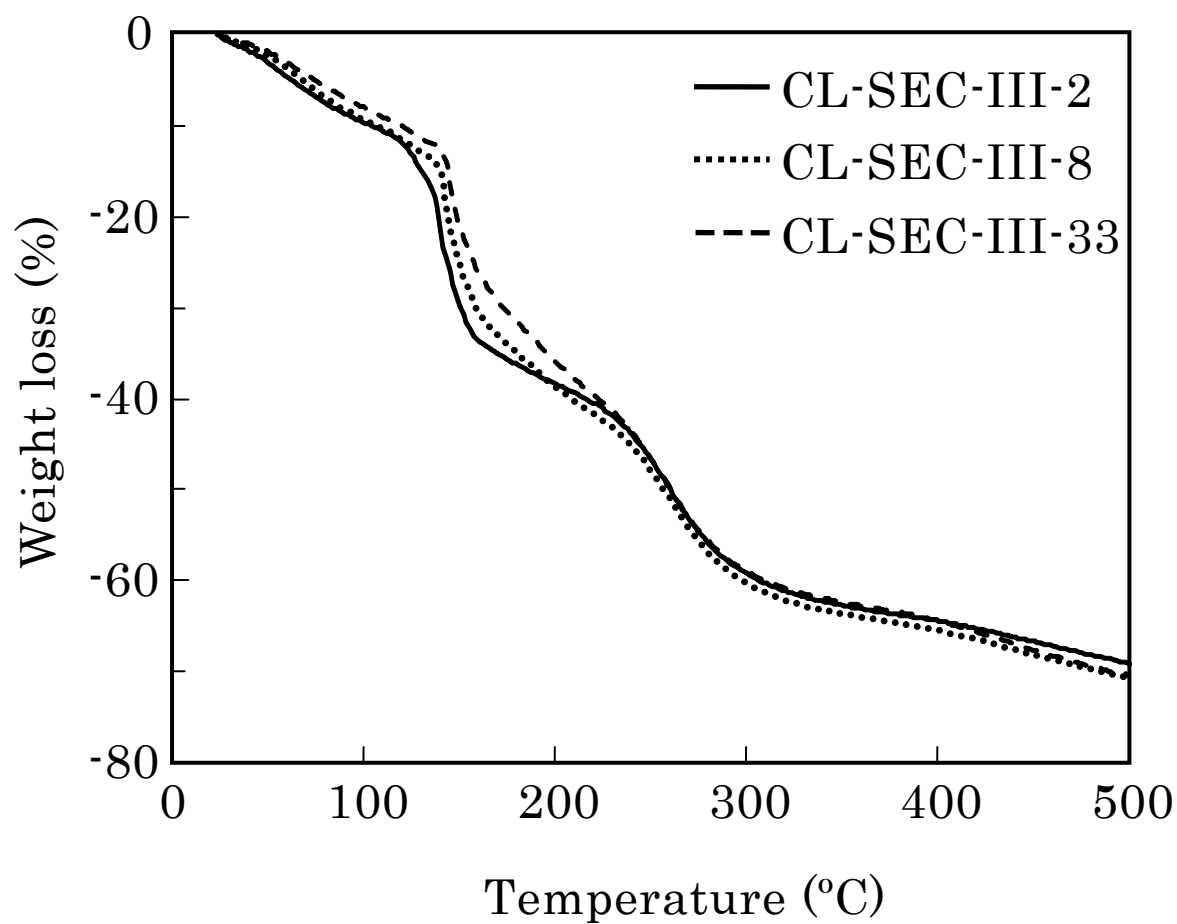


Fig. 5-6. Thermogravimetric curves of CL-SEC-III membranes.



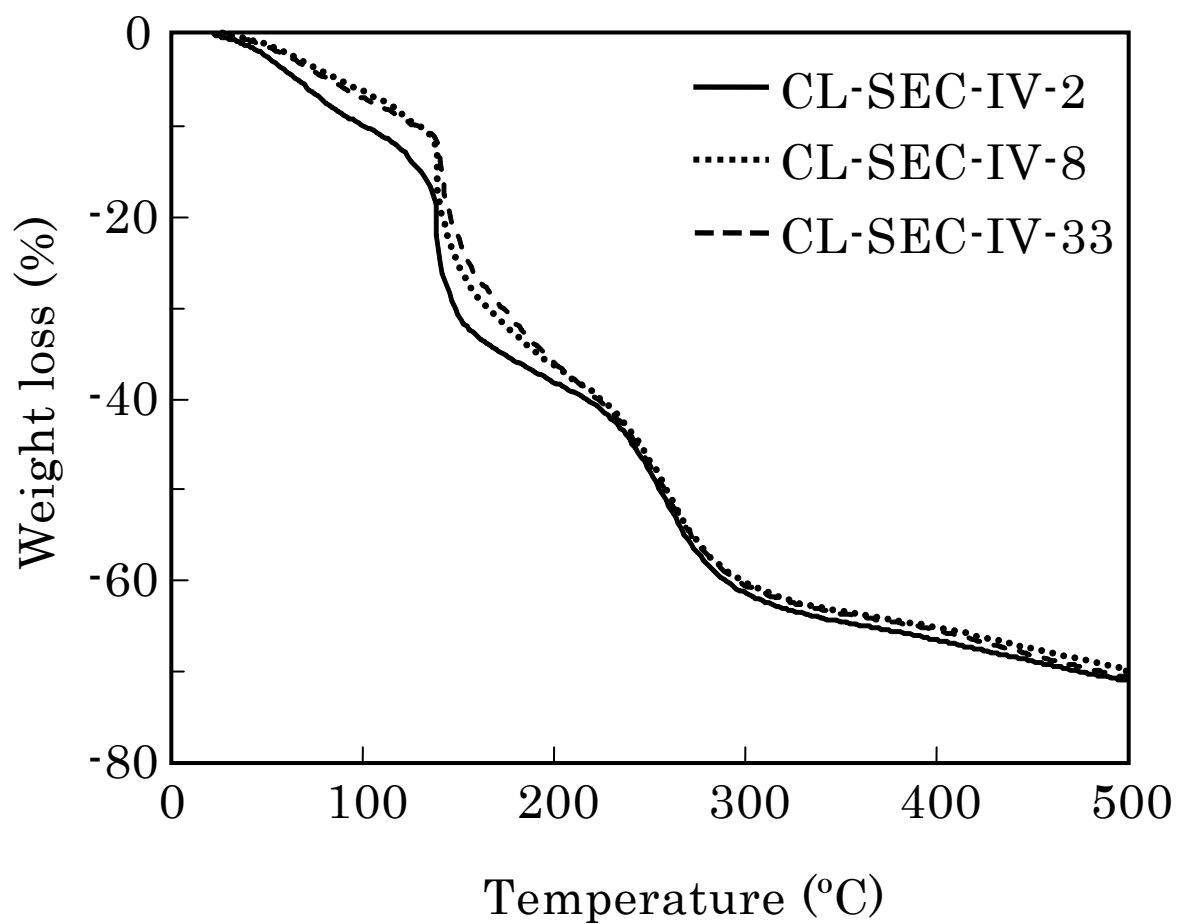


Fig. 5-7. Thermogravimetric curves of CL-SEC-IV membranes.

**Table 5-2.** Oxidative stability and tensile properties of the membranes

Membrane	Oxidative stability $T^a$ (h)	Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)	
		Dry	Wet	Dry	Wet
CL-SEC-I-2	4	84	2.5	33	25
CL-SEC-I-33	13	83	17	28	14
CL-SEC-IV-2	4	52	1.1	34	13
CL-SEC-IV-33	12	45	9.6	29	13

<sup>a)</sup> The elapsed time for the membranes (with a thickness of 41~42 $\mu$ m) to dissolve completely.

見られなかった。これらの結果と、膜の分解は最初に膨潤が生じその後溶解するという過程を経ることから、CL-SEC 膜の分解は主に架橋部分やセルロース主鎖の切断により生じているものと考えられる。同様の実験条件にて膜が完全に溶解するまでの時間が、スルホン化ポリイミド系膜で 70h<sup>8)</sup>、スルホン化ポリフェニレンスルホン系膜で 135h<sup>9)</sup>に達した膜が報告されており、これらの膜と比べ CL-SEC 膜の溶解までの時間は短い結果であった。

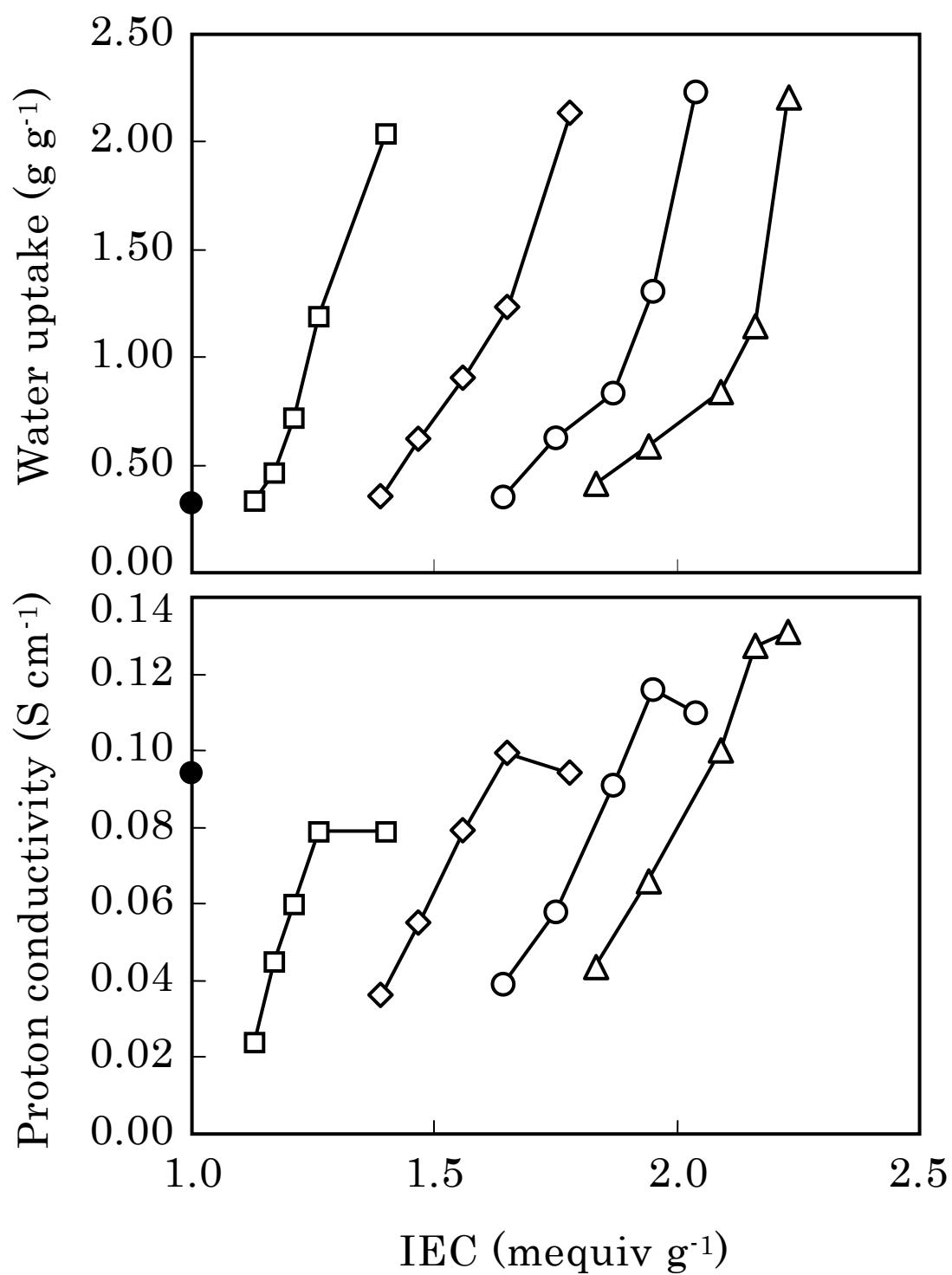
CL-SEC 膜のスルホン酸基と架橋硫酸セルロース膜の硫酸基の加水分解に対する安定性を評価するために、加水分解安定性試験の前後での IEC の変化を調べた。試料として架橋硫酸セルロース膜は第 4 章における CL-CS-III-2.0、CL-SEC 膜は CL-CS-III-2.0 と IEC の値に近い CL-SEC-I-33 に対して試験を行った。試験前の IEC の値は CL-CS-III-2.0 が 0.97mequiv g<sup>-1</sup>、および CL-SEC-I-33 が 1.13mequiv g<sup>-1</sup> であり、試験後にはそれぞれ 0.32mequiv g<sup>-1</sup>、および 1.16mequiv g<sup>-1</sup> であった。CL-CS-III-2.0 は試験後に IEC が 1/3 に減少し硫酸基の脱離が生じたのに対し、CL-SEC-I-33 は試験前後で IEC はほぼ等しくスルホン酸基の脱離は認められなかった。したがって、セルロースエーテルであるスルホエチルセルロースは硫酸エステルである硫酸セルロースよりも加水分解耐性に優れている

ことがわかった。

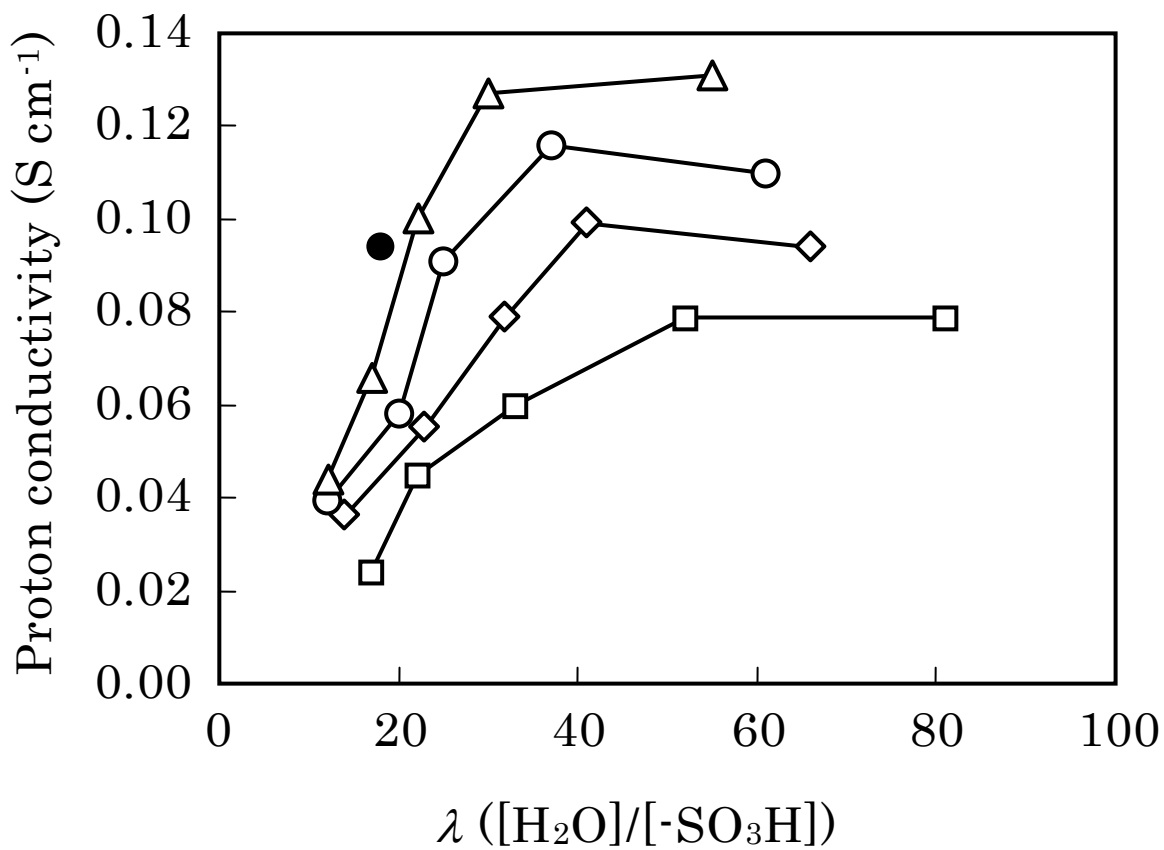
乾燥状態および吸水状態での CL-SEC 膜の引張試験の結果を Table 5-2 に示す。すべての膜で乾燥状態よりも吸水状態で引張強度が大きく減少し、破断伸びも低かった。置換度の異なる CL-SEC-I と CL-SEC-IV とを比較すると乾燥状態と吸水状態の両方で CL-SEC-I のほうが CL-SEC-IV よりも引張強度が大きかったが、破断伸びは CL-SEC-I-2 を除いて差はほとんどなかった。架橋密度の異なる CL-SEC-I-2 と CL-SEC-I-33 および CL-SEC-IV-2 と CL-SEC-IV-33 を比較すると、乾燥状態では破断伸びや引張強度は架橋密度にあまり依存しないが、吸水状態では高架橋密度の膜が低架橋密度の膜よりも高い引張強度を示した。乾燥状態では SEC 間の分子間相互作用が支配的であるため、膜の力学強度は架橋密度によらない。一方、吸水状態では、SEC は水溶性であるためこのような分子間相互作用が働かず引張強度が大きく低下したものと考えられる。また、吸水状態では高架橋密度の膜のほうが引張強度が高かったのは、EGDE の架橋による化学的な架橋点が存在するためである。

### 5.3.3 プロトン伝導性

CL-SEC 膜の含水率および 25°C でのプロトン伝導度と IEC との関係を図 5-8 に示す。比較のために Nafion<sup>®</sup> 112 の測定値もあわせて示す。各系列の中では含水率が高い膜ほどプロトン伝導度が高い傾向を示したが、CL-SEC-II および CL-SEC-III 系列では含水率が最も高い膜のプロトン伝導度が低下した。そこで、含水率と IEC から電解質膜中のスルホン酸基当たりの水分子の数 ( $\lambda$ ) を求め、 $\lambda$  と 25°C でのプロトン伝導度との関係を Fig. 5-9 に示す。どの系列も  $\lambda$  が増加するに従いプロトン伝導度が増加したが、 $\lambda$  が 40~50 以上の領域ではプロトン伝導度は横ばいか減少した。プロトンは膜中の水分子を介して移動するため、膜の含水率が増加し  $\lambda$  が増加するほどプロトン伝導度は増加する。しかし、 $\lambda$  が大きすぎると膜中の電荷キャリア濃度が低下するためプロトン伝導度が減少したと考えられる。Fig. 5-9 において各系列間を比較すると  $\lambda$  の値が同じ場合は高置換度の膜ほどプロトン伝導度が高かった。置換度が高い膜ほどその  $\lambda$  の値における含水率が高いために膜中の親水



**Fig. 5-8.** Water uptake and proton conductivity at 25°C of CL-SEC membranes as a function of IEC: □, CL-SEC-I; ◇, CL-SEC-II; ○, CL-SEC-III; △, CL-SEC-IV; ●, Nafion<sup>®</sup> 112.



**Fig. 5-9.** Relationship between the number of water molecules per sulfonic acid group,  $\lambda$ , and the proton conductivity at 25°C for CL-SEC membranes: □, CL-SEC-I; ◇, CL-SEC-II; ○, CL-SEC-III; △, CL-SEC-IV; ●, Nafion<sup>®</sup> 112.

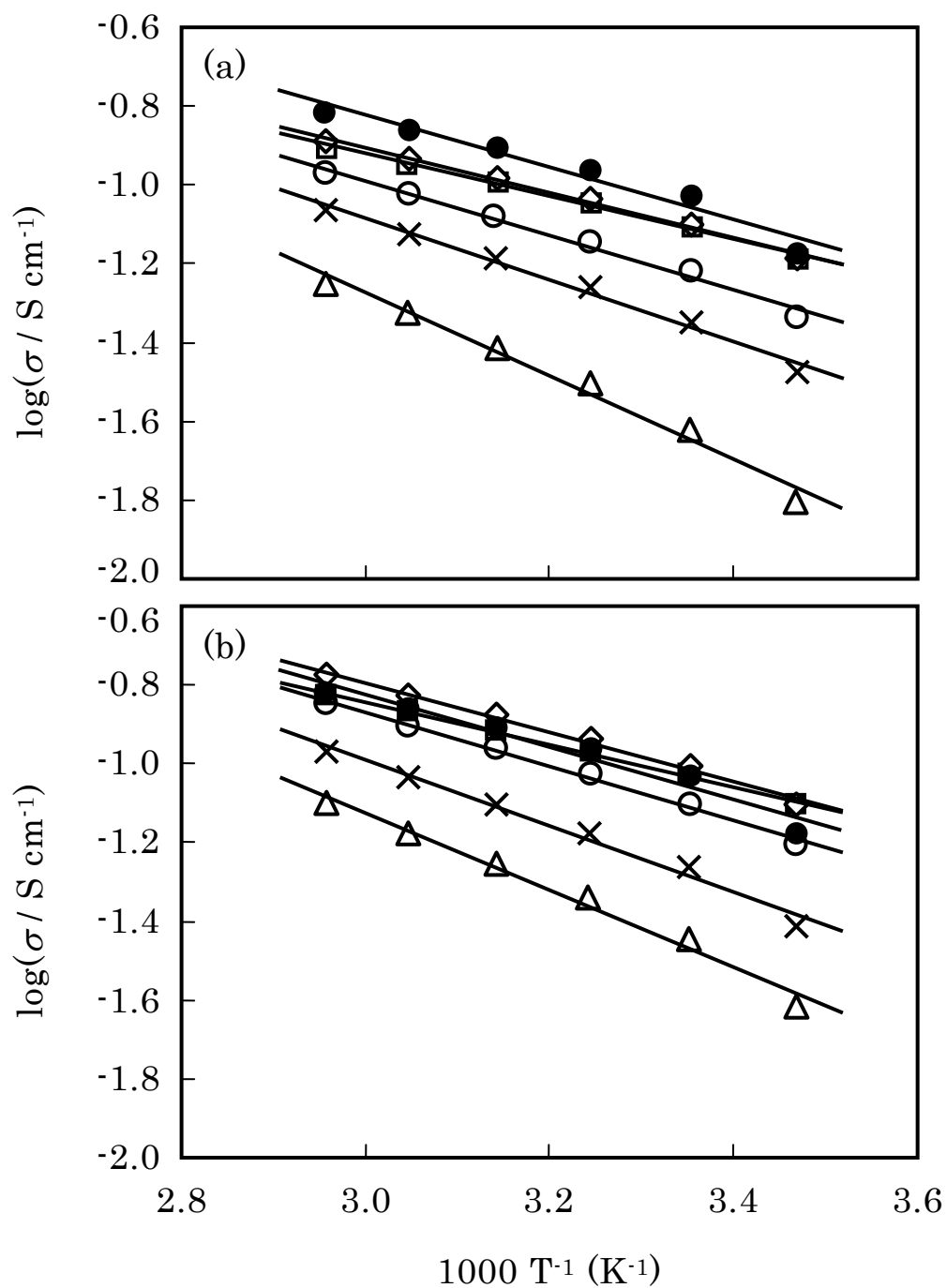
性領域が水和され、プロトン伝導パスの形成が促進されたためである<sup>9)</sup>。CL-SEC 膜と Nafion<sup>®</sup> 112 を比較すると、Nafion<sup>®</sup> 112 は CL-SEC 膜と比べより低い $\lambda$ で高いプロトン伝導度を示し含水率も低かった。Nafion<sup>®</sup>膜では親水性であるスルホン酸基が凝集することで親水性/疎水性ナノ相分離構造が形成され、連続的につながった親水性領域がプロトン伝導に寄与するとされている<sup>10)</sup>。Nafion<sup>®</sup> 112 と同程度のプロトン伝導度を示す CL-SEC 膜は Nafion<sup>®</sup> 112 より高い IEC と含水率であったことから、CL-SEC 膜ではこのような明確な相分離構造が形成されていないことが示唆される。

各 CL-SEC 膜および Nafion<sup>®</sup> 112 のプロトン伝導度の温度依存性を Fig. 5-10 に示す。Nafion<sup>®</sup> 112 と同様に CL-SEC 膜のプロトン伝導度は温度とともに増加した。各 CL-SEC 膜を比較すると架橋密度が低く含水率の高い CL-SEC 膜ほど高いプロトン伝導度を示した。CL-SEC 膜のプロトン伝導度はアレニウス型の温度依存性を示しており、(5.1) 式によりプロットの勾配から見かけの活性化エネルギー ( $E_a$ ) を求めた (Table 5-3)。

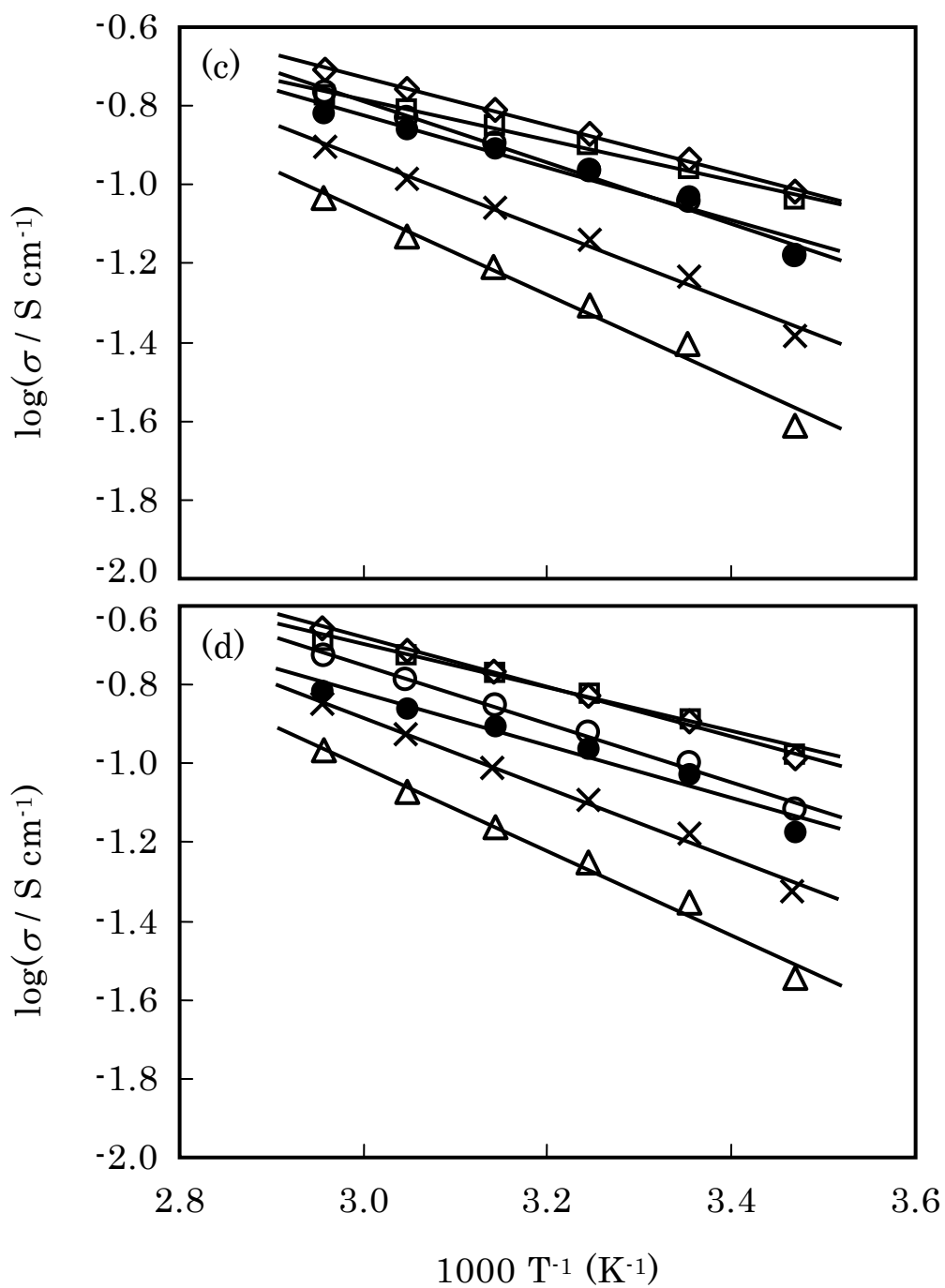
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.1)$$

CL-SEC-I~IV の系列間を比較すると各系列はそれぞれ置換度が異なるにもかかわらず、どの系列の  $E_a$  もおよそ 10~20kJ mol<sup>-1</sup> の範囲を示し、同条件での測定で得られた Nafion<sup>®</sup> 112 の  $E_a$  の値 13kJ mol<sup>-1</sup> と近い値であった。CL-SEC のどの系列も架橋密度の高い膜ほど高い  $E_a$  を示した。架橋密度が低く含水率の高い膜ではプロトン伝導パスが十分に形成されるためプロトン伝導のエネルギー障壁が低く  $E_a$  は低い値を示す。一方、架橋密度が高く含水率の低い膜ではプロトン伝導パスの形成が十分ではないためプロトン伝導のエネルギー障壁が高く  $E_a$  が高い値を示した。

検討した中で IEC と含水率の高い CL-SEC 膜は Nafion<sup>®</sup> 112 より高いプロトン伝導度を示す膜もあり、これまで報告されている多糖類電解質膜の中では最も高い値であった。CL-SEC 膜では強酸性の置換基であるスルホン酸基が導入されていることおよび比較的 IEC が高いことが理由である。



**Fig. 5-10.** Temperature dependence of proton conductivity: (a)  $\square$ , CL-SEC-I-2;  $\diamond$ , CL-SEC-I-4;  $\circ$ , CL-SEC-I-8;  $\times$ , CL-SEC-I-17;  $\triangle$ , CL-SEC-I-33;  $\bullet$ , Nafion<sup>®</sup> 112; (b)  $\square$ , CL-SEC-II-2;  $\diamond$ , CL-SEC-II-4;  $\circ$ , CL-SEC-II-8;  $\times$ , CL-SEC-II-17;  $\triangle$ , CL-SEC-II-33;  $\bullet$ , Nafion<sup>®</sup> 112.



**Fig. 5-10.** (continued): (c)  $\square$ , CL-SEC-III-2;  $\diamond$ , CL-SEC-III-4;  $\circ$ , CL-SEC-III-8;  $\times$ , CL-SEC-III-17;  $\triangle$ , CL-SEC-III-33;  $\bullet$ , Nafion<sup>®</sup> 112; (d)  $\square$ , CL-SEC-IV-2;  $\diamond$ , CL-SEC-IV-4;  $\circ$ , CL-SEC-IV-8;  $\times$ , CL-SEC-IV-17;  $\triangle$ , CL-SEC-IV-33;  $\bullet$ , Nafion<sup>®</sup> 112.



**Table 5-3.** Apparent activation energy of the membranes

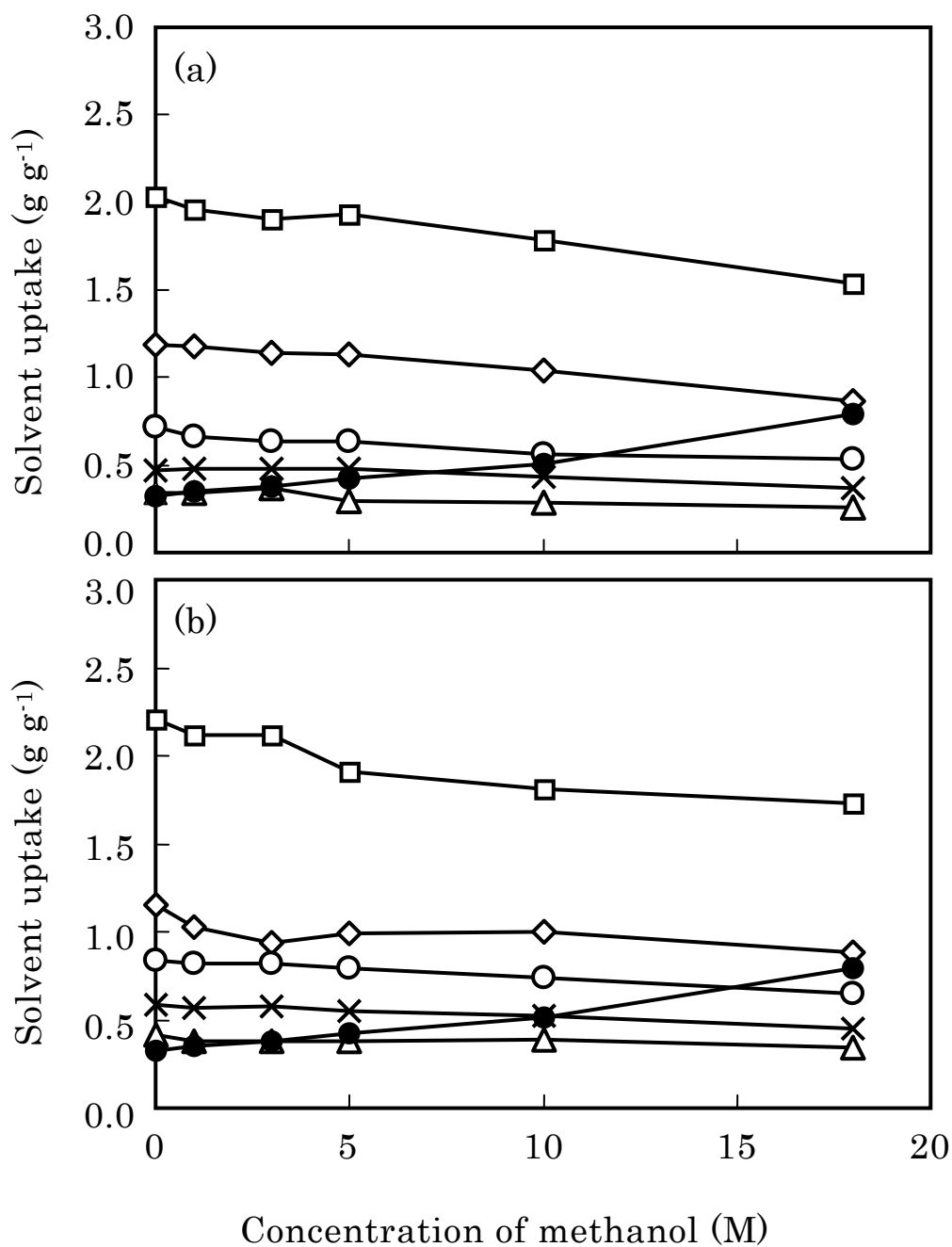
Membrane	$E_a^{a)}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )				
	y				
	2	4	8	17	33
CL-SEC-I-y	10	11	13	15	20
CL-SEC-II-y	10	12	13	16	19
CL-SEC-III-y	10	12	15	17	20
CL-SEC-IV-y	11	12	14	17	20
Nafion <sup>®</sup> 112	13				

<sup>a)</sup> Apparent activation energy.

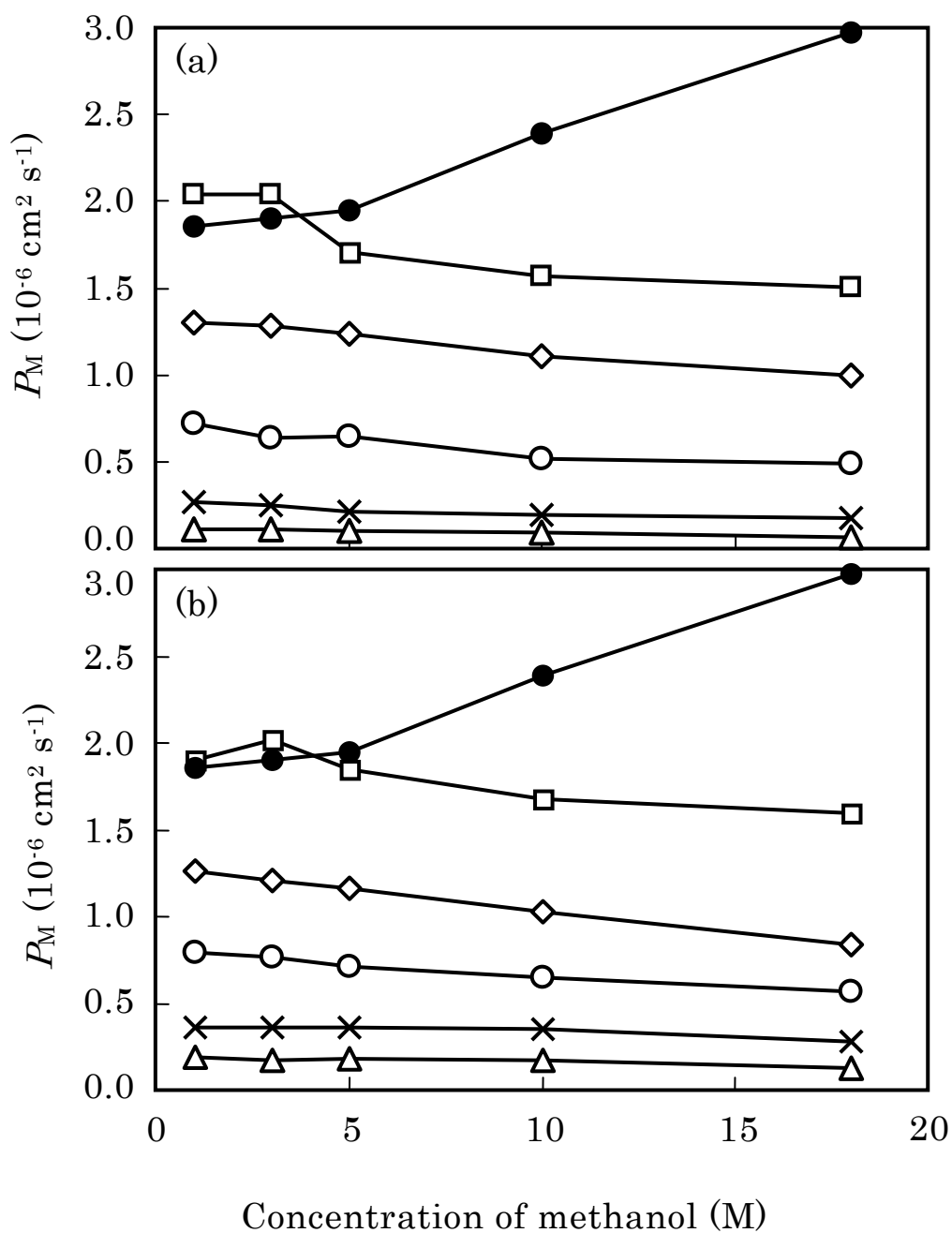
#### 5.3.4 メタノール透過性

CL-SEC-I, CL-SEC-IV および Nafion<sup>®</sup> 112 の各メタノール濃度における含溶媒率を Fig. 5-11 に示す. 分子間の架橋により膜の膨潤が抑制されたため, いずれのメタノール濃度においても架橋密度が高い膜ほど含溶媒率は低かった. CL-SEC-I と CL-SEC-IV の比較では置換度の高い CL-SEC-IV が含溶媒率がやや高い傾向を示した. Nafion<sup>®</sup> 112 と CL-SEC 膜の比較では, Nafion<sup>®</sup> 112 はメタノール濃度が高くなるほど含溶媒率が増加したのに対し, CL-SEC 膜はメタノール濃度が高くなるほど含溶媒率が減少した.

CL-SEC-I, CL-SEC-IV および Nafion<sup>®</sup> 112 の  $P_M$  のメタノール濃度依存性を Fig. 5-12 に示す. 含溶媒率の場合と同じく高架橋密度の膜ほど低い  $P_M$  を示した. 架橋により膜の含溶媒率が低下し, メタノール分子が膜を透過しにくくなるためであると考えられる. Nafion<sup>®</sup> 112 と CL-SEC 膜の比較においても含溶媒率の場合と同様に Nafion<sup>®</sup> 112 はメタノール濃度が高くなるほど  $P_M$  が増加したのに対し, CL-SEC 膜では逆に減少した. この



**Fig. 5-11.** Methanol concentration dependence of solvent uptake: (a) □, CL-SEC-I-2; ◇, CL-SEC-I-4; ○, CL-SEC-I-8; ×, CL-SEC-I-17; △, CL-SEC-I-33; ●, Nafion® 112; (b) □, CL-SEC-IV-2; ◇, CL-SEC-IV-4; ○, CL-SEC-IV-8; ×, CL-SEC-IV-17; △, CL-SEC-IV-33; ●, Nafion® 112.

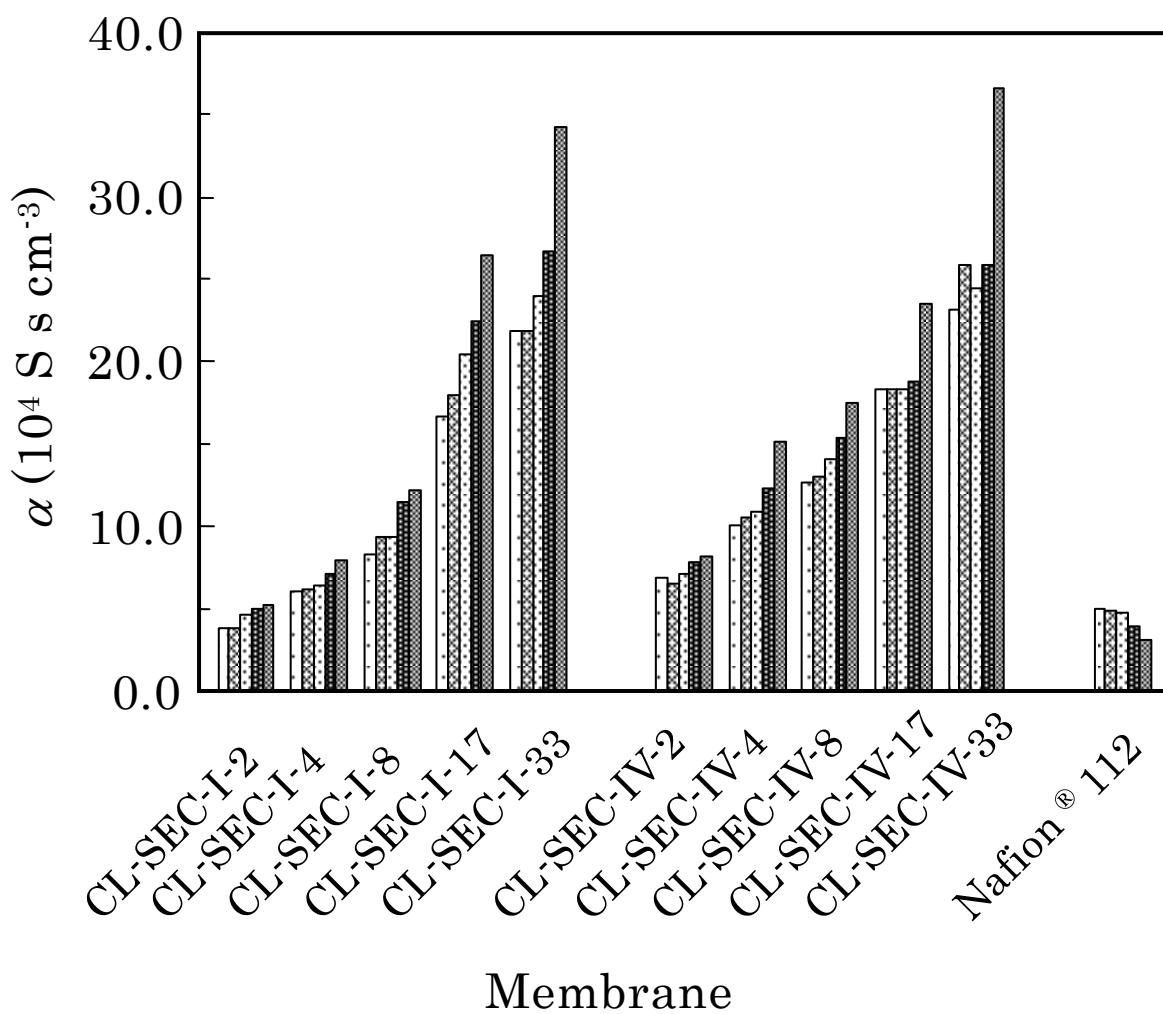


**Fig. 5-12.** Methanol concentration dependence of  $P_M$ : (a) □, CL-SEC-I-2; ◇, CL-SEC-I-4; ○, CL-SEC-I-8; ×, CL-SEC-I-17; △, CL-SEC-I-33; ●, Nafion<sup>®</sup> 112; (b) □, CL-SEC-IV-2; ◇, CL-SEC-IV-4; ○, CL-SEC-IV-8; ×, CL-SEC-IV-17; △, CL-SEC-IV-33; ●, Nafion<sup>®</sup> 112.

ような  $P_M$  がメタノール濃度が増加するにつれて減少する，またはメタノール濃度によらず一定であるという結果は，第 2 章で述べた硫酸化アルギン酸膜および第 4 章で述べた硫酸セルロース膜においても見られた他，多糖類を用いた他の電解質膜においても報告されている<sup>11),12)</sup>．また，再生セルロース膜をエタノール水溶液のパーベーパーレーション分離に用いた場合には，セルロースが強い親水性であるため溶液中の水がエタノールよりも優先的に膜を透過し，エタノールの濃度が高いほど分離係数が高いことが報告されている<sup>13)</sup>．CL-SEC 膜のメタノール透過に関しても膜の強い親水性のためメタノール濃度が高いほど膜の含溶媒率が減少し (Fig. 5-11)，メタノールの透過が抑制されたものと考えられる．

DMFC が高性能を示すためには電解質膜が高プロトン伝導性と低メタノール透過性を有している必要がある．しかし，これまでの結果からも示されたように一般的には膜の含水率とプロトン伝導度およびメタノール透過度には相関性があるため高プロトン伝導性と低メタノール透過性はトレードオフの関係となる．そのため膜のプロトン伝導度と  $P_M$  の両方の性能を表す指標として  $P_M$  に対するプロトン伝導度 ( $\sigma$ ) の比  $\alpha (= \sigma/P_M)$  がよく用いられる<sup>8)</sup>．Fig. 5-13 に CL-SEC 膜と Nafion® 112 の 1M メタノール水溶液から 18M メタノール水溶液の  $P_M$  に対する 25°C でのプロトン伝導度の比を示す．架橋によるプロトン伝導度の減少よりも  $P_M$  の低下の度合いが大きいため CL-SEC-I と CL-SEC-IV のどちらも高架橋密度の膜ほど高い  $\alpha$  を示し，ほとんどの膜が Nafion® 112 よりも高かった．検討した中では CL-SEC-IV-33 が最も高い  $\alpha$  を示し，1M メタノール水溶液では Nafion® 112 の 4.5 倍，18M メタノール水溶液では 12 倍であった．

以上のことから，CL-SEC 膜の架橋密度を高めることにより  $P_M$  の低減が可能であり，より高い  $\alpha$  を示すことがわかった．また，CL-SEC 膜はメタノールが高濃度になるほど高い  $\alpha$  を示すことから，より高濃度のメタノールを用いた DMFC に適用できる可能性があると考えられる．



**Fig. 5-13.** Selectivity ( $\alpha$ ; the ratio of proton conductivity at 25°C to  $P_M$ ) of the membranes:  $\square$ , 1MMeOH,  $\text{▨}$ , 3MMeOH,  $\text{▩}$ , 5MMeOH,  $\blacksquare$ , 10MMeOH,  $\text{▤}$ , 18MMeOH.

## 5.4 結 言

セルロースエーテルであるスルホエチルセルロースはセルロースエステルである硫酸セルロースよりも加水分解耐性に優れていることがわかった。架橋スルホエチルセルロース (CL-SEC) 膜の熱安定性は膜の架橋密度による違いはほとんどなかったが、酸化安定性と吸水状態での引張強度は高架橋密度の膜が優れていた。架橋密度が低く含水率の高い CL-SEC 膜のプロトン伝導度は Nafion® 112 よりも高く、これまで報告されている多糖類電解質膜の中では最も高い値であった。プロトン伝導の活性化エネルギーは架橋密度が低く含水率の高い CL-SEC 膜では低く、架橋密度が高く含水率の低い CL-SEC 膜ほど高かった。高架橋密度の膜は含水率が減少するためプロトン伝導度は低下したが、メタノール透過は抑制された。メタノール透過係数 ( $P_M$ ) に対するプロトン伝導度 ( $\sigma$ ) の比 ( $\sigma/P_M$ ) は高架橋膜ほど大きく、メタノール水溶液のメタノール濃度が高くなるほど大きくなった。CL-SEC 膜は高濃度メタノールを燃料とする DMFC 用電解質膜として適用できる可能性があると考えられる。

## 参考文献

- 1) T. T. Terho, and K. Hartiala, *Anal. Biochem.*, **41**, 471 (1971).
- 2) 石橋博明, “セルロースの事典”, セルロース学会編, 朝倉書店, 東京 (2000), p. 539.
- 3) T. Rose, B. Neumann, K-D. Vorlop, H. Thielking, and W. Koch, *Chem. Eng. Technol.*, **23**, 769 (2000).
- 4) H-H. Schwarz, K. Richau, and J. Lukas, *J. Membr. Sci.*, **218**, 1 (2003).
- 5) J. Lukas, H-H. Schwarz, and K. Richau, *Macromol. Symp.*, **188**, 155 (2002).
- 6) S. Knop, H. Thielking, and W. M. Kulicke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3169 (2000).
- 7) T. Ishikuro, S. Inoue, G. Meshituka, A. Ishizu, K. Murakami, and K. Watanabe, 繊維学会誌, **51**, 571 (1995).
- 8) H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim, *J. Membr. Sci.*, **285**, 432 (2006).
- 9) M. Schuster, K. D. Kreuer, H. T. Andersen, and J. Maier, *Macromolecules*, **40**, 598 (2007).
- 10) K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
- 11) P. Mukoma, B. R. Jooste, and H. C. M. Vosloo, *J. Membr. Sci.*, **243**, 293 (2004).
- 12) B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1154 (2005).
- 13) H. Suematsu, K. Harada, and T. Kataoka, 膜, **14**, 337 (1989).





## 第 6 章 総 括

本研究は、再生可能資源である多糖類を機能性材料として有効利用するという観点から、アルギン酸誘導体およびセルロース誘導体の電解質膜を作製しメタノール透過挙動やプロトン伝導特性などを詳細に調べ、多糖類を材料とした直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 用電解質膜の設計指針に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。本章では本研究で得られた結果を総括する。

第 2 章では、アルギン酸を硫酸化した硫酸化アルギン酸 (AS) の電解質膜を作製し、膜のプロトン伝導度、メタノール水溶液に対する含溶媒率、およびメタノール透過性を調べた。AS 膜はアルギン酸膜よりも高いプロトン伝導度を示し、高メタノール濃度において DMFC 用の一般的な電解質膜である Nafion<sup>®</sup> 112 よりメタノール透過抑制に優れていることがわかった。硫酸基濃度の高い AS はゲル化せずに水に溶解するため AS 膜の硫酸基濃度には上限値があることがわかった。AS 膜中の親水性の官能基は水と強く水和するため、膜の含溶媒率はメタノール水溶液中のメタノール濃度が増大するにつれて減少した。一方でメタノール透過係数 ( $P_M$ ) はメタノール濃度によらずほぼ一定であった。また、グルタルアルデヒドを用いて AS 膜を架橋することにより、架橋前のプロトン伝導度をほぼ同程度に保ったまま含溶媒率と  $P_M$  を低減させることができた。

第 3 章では、硫酸基濃度が高く架橋密度の低い硫酸化アルギン酸 (AS-H) の膨潤膜について種々のメタノール分率のメタノール水溶液に対する膨潤度および圧力勾配下 (0.1MPa) での透過速度を調べ、溶媒透過特性と膜の構造との関係を検討した。AS-H 膜の圧力勾配下での溶媒透過速度は、アルギン酸膜と比較して低

メタノール濃度では非常に高かったが、メタノールの重量分率 ( $\phi$ ) が増加するにつれ急激に減少し  $\phi=0.6$  以上では溶媒透過が起こらなくなった。一方、同膜の膨潤度の  $\phi$  依存性は非常に小さく、中性ゲルにみられるような溶媒透過速度と膨潤度の単純な相関関係はみられなかった。共焦点レーザー顕微鏡による観察の結果、AS-H 膜の水膨潤状態では網目サイズが  $10\mu\text{m}$  程度の網目状の高次構造が観察された。アルギン酸物理ゲルでは、架橋はグルロン酸が連続したブロックで生じるため、AS-H 膜では架橋部位は硫酸化されていないグルロン酸ブロックに局在化する。観察された網目状の高次構造は、硫酸化されたブロックが形成する架橋密度が低く親水性が高い領域（ポリマーネットワークが希薄な領域）と、硫酸化されていないブロックが形成する架橋密度が高く親水性が低い領域（ポリマーネットワークが濃厚な領域）からなるマイクロ相分離構造であると考えられる。この高次構造の網目サイズは、 $\phi$  が増加すると両ブロック間の親溶媒性の差が小さくなるため急激に減少した。AS-H 膜の溶媒透過特性の  $\phi$  依存性は、この網目状高次構造の網目サイズの変化によって定性的に説明できる。

第 4 章では、再生セルロース膜を硫酸化した硫酸セルロース (CS) 電解質膜およびその架橋膜を作製し、プロトン伝導度、メタノール水溶液に対する含溶媒率とメタノール透過性を調べた。CS 膜はプロトン伝導性を示し、含溶媒率と  $P_M$  はメタノール濃度によらずほぼ一定であった。CS 架橋膜は未架橋膜よりも高いプロトン伝導性を示すとともに、メタノール透過が抑制され、架橋密度の高い膜ほど高プロトン伝導性と低メタノール透過性を示した。プロトン伝導度の増加は架橋により含水率が減少し膨潤膜中の硫酸基の濃度が増加したため、メタノール透過の減少は架橋により含溶媒率が減少したためである。CS 架橋膜は室温にて Nafion® 112 に匹敵するプロトン伝導度を示し、メタノールの透過抑制は Nafion®

112 よりも優れていた。硫酸セルロースの架橋膜は高濃度メタノールを燃料とする DMFC 用の電解質膜への応用の可能性を有することが示唆された。

第 5 章では、架橋密度の異なる架橋スルホエチルセルロース (CL-SEC) 電解質膜を作製し、含水率、熱的・化学的安定性、力学強度、プロトン伝導度およびメタノール透過性を調べ、架橋効果の検討を行った。セルロースエーテルであるスルホエチルセルロースはセルロースエステルである硫酸セルロースよりも加水分解耐性に優れていることがわかった。CL-SEC 膜の熱安定性は膜の架橋密度による違いはほとんどなかったが、酸化安定性は高架橋密度の膜が優れていた。引張強度は乾燥状態では膜の架橋密度にあまり依存しないが、吸水状態では高架橋密度の膜が高かった。架橋密度が低く含水率の高い CL-SEC 膜のプロトン伝導度は Nafion® 112 よりも高く、これまで報告されている多糖類電解質膜の中では最も高い値であった。プロトン伝導の活性化エネルギーは架橋密度が低く含水率の高い CL-SEC 膜では低く、架橋密度が高く含水率の低い CL-SEC 膜ほど高かった。低含水率の膜ではプロトン伝導のエネルギー障壁が高くプロトン伝導パスの形成が十分ではないと推定された。高架橋密度の膜は含水率が減少するためプロトン伝導度は低下したが、メタノール透過は抑制された。DMFC 用電解質膜の性能の指標の一つである  $P_M$  に対するプロトン伝導度 ( $\sigma$ ) の比 ( $\sigma/P_M$ ) は高架橋膜ほど大きくなり、メタノール水溶液のメタノール濃度が高くなるほど大きくなった。CL-SEC 膜の  $\sigma/P_M$  値はメタノール濃度にかかわらず Nafion® 112 の値よりも大きかった。CL-SEC 膜は高濃度メタノールを燃料とする DMFC 用電解質膜として適用できる可能性があると考えられる。

以上述べたように、本研究では硫酸化アルギン酸、硫酸セルロース、およびスルホエチルセルロースといった多糖類由来高分子電解質膜およびその架橋膜を作

製し,プロトン伝導性やメタノール透過性などの物理化学特性について考察した.  
本研究の結果は多糖類の有効利用と燃料電池用電解質膜への応用を指向した研究  
開発において重要な基礎的知見を与えるものと考えられる.

## 論文リスト

本論文に関する研究論文

### 1. 硫酸化アルギン酸電解質膜の作製と電気化学特性

葛西裕，赤平亮，角田世治，阿布里提，浦山健治，瀧川敏算

高分子論文集, **65**, 4, 295-300(2008)

(第2章)

### 2. 硫酸化アルギン酸電解質膜の圧力勾配下の溶媒透過挙動

勝野能，葛西裕，森田秀幸，浦山健治，瀧川敏算

(投稿準備中)

(第3章)

### 3. 硫酸セルロース膜のプロトン伝導性とメタノール透過性

葛西裕，赤平亮，阿布里提，浦山健治，瀧川敏算

高分子論文集, **66**, 4, 130-135(2009)

(第4章)

### 4. 架橋スルホエチルセルロース膜のプロトン伝導性とメタノール透過性

葛西裕，阿布里提，浦山健治，瀧川敏算

高分子論文集, **66**, 9, 373-380(2009)

(第5章)

その他の研究論文

1. Nafion 膜の構造と力学特性

石田拓也, 葛西裕, 浦山健治, 瀧川敏算

材料, **56**, 11, 1005-1009(2007)



## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり熱心なご指導を頂いた京都大学工学研究科材料化学専攻瀧川敏算教授，京都大学工学研究科材料化学専攻浦山健治准教授に深く感謝申し上げます．本論文に関して貴重なご助言を頂いた京都大学工学研究科高分子化学専攻長谷川博一教授，京都大学工学研究科材料化学専攻木村俊作教授に深く感謝申し上げます．また，本研究を行うにあたり協力を頂いた京都大学工学研究科の勝野能氏，森田秀幸氏に深くお礼申し上げます．

本研究は主に青森県工業総合研究所および地方独立行政法人青森県産業技術センターにおいて行いました．このような研究の機会を与えて頂いたことに感謝申し上げます．本研究を行うにあたり様々のご配慮を頂いた青森県産業技術センター唐沢英年理事長，青森県産業技術センター工業総合研究所花松憲光所長にお礼申し上げます．元青森県工業総合研究所新エネルギー技術研究部長阿布里提博士（現弘前大学北日本新エネルギー研究センター教授）にはご指導とご配慮を頂き深く感謝申し上げます．また，岡山透博士，角田世治博士，赤平亮博士には多くのご助言とご協力を頂きましたことを感謝致します．

最後に，本研究を支えてくれた家族に心から感謝致します．

2010年2月

葛西 裕