

東京大学アイソトープ総合センター

ニューズ

VOL. 37 NO. 1 2006. 6. 26

アイソトープ管理、古今東西

坂野 仁

私とアイソトープの関わりは大学院の一年の時以来であるから35年に及ぶ。学生の頃 ^{32}P 標識無機リン酸を用いたRNA中間体の解析をしていた事もあって、当初からmCi単位を相手の実験であった。おまけに半減期が2週間と短い ^{32}P であるから私にとっては悪夢の様な思い出である。続いて留学した先がこれまた ^{32}P の大量消費ラボで、一度に20mCi (740MBq)の ^{32}P を使って $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ を合成するという命がけの作業が待っていた。これだけの無機リン酸を真空乾燥すると、どこにGMカウンターを向けてもガリガリ言うし、逆にサンプル本体はradiationが強過ぎてGM管は遮蔽板越しにしか音を発しない。更に驚いたことに水道水で希釈さえすれば ^{32}P の廃液をいくらかでも下水に流せるというのである。今ではとても信じられない様な時代であったが、軍で核を多用するアメリカならではの規制にカルチャーショックを受けたものである。次に移ったスイスの研究所では、免疫学の研究所ということもあって ^{125}I が多用されていた。こちらは ^{32}P とは違い γ 線を出すので身構え方が違っていた。私のボスだった利根川先生が灰皿代わりに妙なものを使っているので尋ねたところ、本来はアイソトープ室で使う鉛で出来た股あてであった。その後再びアメリカに戻って自分のラボを持つと新たなトラブルが待っていた。それは大学院生の使うアイソトープの管理である。洋の東西を問わず問題は共通で、言う事を聞かない人が必ず出てくる。事実私も学生の頃、アイソトープ担当の助手の人を手こずらせて教授に叱られた事がある。立場が逆になると多勢に無勢、毎日自分でチェックしてまわるしかなかった。アメリカではペナルティが厳しく、床やくず入れに汚染が見つかったら、即ライセンスの停止、立ち入り禁止となる。蛍光を用いた標識で随分アイソトープ、特に ^{32}P の使用量が減ったこの頃ではあるが、ここ本学でもまだまだアイソトープ総合センターの御世話になる事は多い。つくづく思う事ではあるが、学生に対するアイソトープ使用に関する指導は親のしつけの様なもので、これをきちんとしておかないと将来本人も困るし周りにも迷惑をかける事になる。多分に自省的に自らを振り返りつつ、これを機会にアイソトープ総合センターの役割の重要さに思いを致した次第である。

(理学系研究科生物化学専攻長)



トリチウムを利用した燃料電池用架橋フッ素系 電解質膜のメタノール透過機構の検討

関根 敏彦*・八巻 徹也**・鈴木 晶大*

1. はじめに

ノートパソコンや携帯電話、音楽プレーヤーなどの携帯機器では、重さと体積のかなりを占める充電機に対する不満が大きい。電池容量アップの技術開発は盛んに行われているものの、消費者ニーズを満たすほどに容量を飛躍的に向上させることは極めて難しい。こうした閉塞感を払拭する次世代の二次電池代替電源として注目を集めているのが、エネルギー密度の高さ（理論上はリチウム電池の10倍以上！）と優れた可搬性を誇る直接メタ

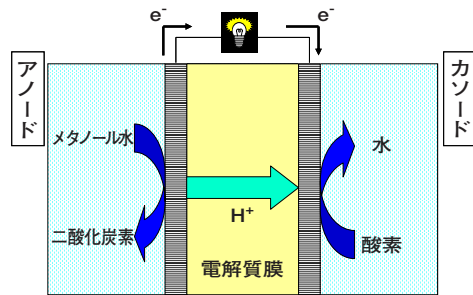


図1 DMFCの原理

ノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC) である。DMFCは、図1に示すように、燃料として液体であるメタノール水溶液を使用し、プロトン伝導性的高分子電解質膜を電極間の隔膜として用いる燃料電池である。従来から広く用いられているDMFC用電解質膜は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 類似の主鎖骨格と、スルホン酸基が固定された側鎖からなるDuPont社製のNafionである。Nafionはメタノール水溶液に接触すると大きく膨潤するため、メタノールが電解質膜を通してアノードからカソードへと透過してしまうクロスオーバーが問題となっている。起電力の低下を引き起こすメタノールクロスオーバーを抑えるには供給するメタノール水溶液を低濃度まで希釈する必要があり、これではDMFC本来の利点である高エネルギー密度を実現できない。Nafionにおけるこのような課題を克服することを目的に、高分子鎖を炭化フッ素から炭化水素構造に変えた電解質膜の研究が進められ、高いメタノール透過抑制能が実証されている。しかし、このような電解質膜は化学的な安定性が低く、耐久性が課題となっている。

そこで我々は、PTFEに放射線で架橋構造を付与した膜を基材とし、スチレンを放射線グラフト重合することで得られる架橋PTFE電解質膜に着目している¹⁾。この電解質膜の分子構造をNafionとともに図2に示す。架橋PTFE電解質膜は、主鎖の有する架橋構造に加えてメタノール安定性の優れた炭化水素系グラフト側鎖とのハイブリッド構造により、高耐久性とメタノール透過抑制の両立が期待できる。実際に、メタノール透過係数(透過量の大小を相対化した値)の測定を行いNafionと比較したところ、同程度のイオン交換容量(プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度を表しており、電解質膜に重要なパラメータである)を持つ膜において、約5分の1と大きく抑制されることがわかった。

炭化水素系電解質膜ではメタノール透過が抑制されることはこれまでも示されているが、どのようなメカニズムが我々の架橋PTFE電解質膜に働いているのか？ 当研究グループでは、この本質的な疑問に答えるため、メタノールと同時に膜中を拡散する水の

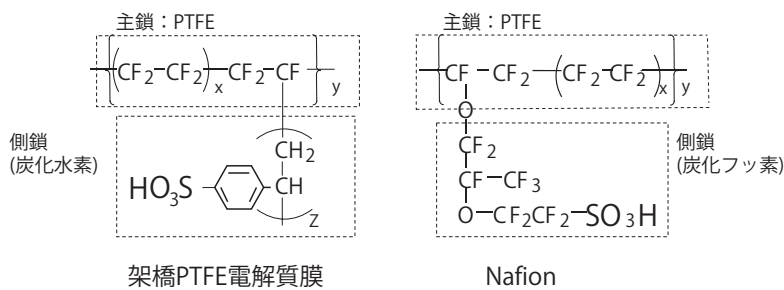


図2 架橋PTFE電解質膜とNafionにおける分子構造の比較

挙動に関する知見を得ることが重要であると考えた。メタノールは透過の下流側の濃度が小さいため、ガスクロマトグラフィや専用の濃度計²⁾などで移動を検出することが可能であるが、水が実際にどの程度移動しているのかについては従来調べられて来なかった。ここで発想したのがトレーサーとしてのトリチウム水の利用である。つまり、放射エネルギーを測定することにより濃度の定量が可能となりトリチウム水を使うことで、電解質膜中における水の挙動の評価が可能になったのである。本研究では、DMFCへの応用が期待される架橋PTFE電解質膜に対してトリチウムをトレーサーとして用いた水/メタノールの透過実験を行い、それによりメタノール透過機構に関する知見を得ているので、その一端を紹介する。

2. 架橋PTFE電解質膜の合成とトリチウムを用いた水透過の評価

電解質膜の合成は、既報¹⁾に従い以下の手順で行った。すなわち、(i) PTFEの結晶融点(327℃)を超える $340 \pm 5^\circ\text{C}$ 、Ar 雰囲気下で電子線を照射することで架橋 PTFE 膜を得て、(ii) それに 60kGy の γ 線前照射によってラジカルを生成させた後、スチレンモノマーに浸漬させることで捕捉ラジカルを起点とするグラフト重合を行い、最後に (iii) 50℃ に保った 0.2mol/L クロロスルホン酸溶液中でグラフト側鎖をスルホン化した。ここで、Nafion にはない主鎖架橋が及ぼす影響を調べるため、電解質膜のイオン交換容量をすべて 1.0 meq/g 付近に揃えたうえで、PTFEの架橋線量を 100 ~ 400kGy の範囲で変えることによりその密度を制御した。

水透過性評価の実験体系を図3により説明する。放射能既知のトリチウム水および純水とメタノールから、300Bq/mLの放射能をもつ濃度2mol/Lのメタノール水溶液を調製した。電解質膜で仕切った2室型セルに、トリチウム水をトレーサーとして含むメタノール水溶液と純水をそれぞれ満たし、拡散透析を行った。トリチウムを含む水はメタノールとともに上流側から下流側へと透過するので、下流側の放射能を液体シンチレーション法により測定したところ、時間とともに直線的に増大した。検出した放射能は、透過したトリチウム水の物質質量に比例することから、直線の傾きより水の透過係数 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を求めた。なお、トリチウム水分子は、プロトンを介しある程度数の水分子と結びついた形で移動すると考えられ、いわゆる同位体効果は非常に小さなものであるとみなせる。

3. トリチウムをトレーサーとして含んだ水/メタノールの透過実験により得られた知見

架橋PTFE電解質膜におけるメタノール、水の透過係数 P_{MeOH} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ と拡散係数 D_{MeOH} 、 $D_{\text{H}_2\text{O}}$ を Nafion と比較して表1に示す。DはPと $P=KSD$ という関係にある³⁾。Sは溶解度、すなわち膜中におけるメタノール水溶液の正味量に相当し、Kは隣接した水溶液と膜内のメ

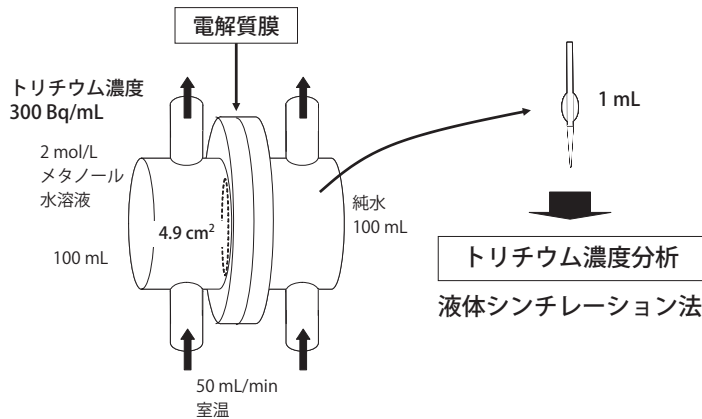


図3 トリチウム水透過実験の体系図

タノール濃度の比を表し分配係数と呼ばれる値である。この関係からも明らかなように、 P が透過する“量”を表すのに対して D は透過“速度”の相対値に対応している。ここでは、既報⁴⁾に従いNafionを含めたすべての電解質膜で $K=1$ と近似したうえで、メタノール水溶液の浸漬前後における膜重量から S を求め、上式より D_{MeOH} 、 $D_{\text{H}_2\text{O}}$ を算出した。

表1において、架橋線量の増加に伴い P_{MeOH} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ともに低下しており、透過抑制能に及ぼす架橋付与の効果が確認できる。このとき、メタノール水溶液に浸漬時の体積変化率 Q を比較したところ、架橋密度の増加に伴い膨潤は抑制され、400 kGyで架橋した電解質膜が最も低かった。以上の結果から、主鎖骨格への架橋構造の付与によりメタノールの透過経路である親水性領域の拡大が抑制され、このことが P 低減の原因であると考えられる。また、Nafionではメタノールは水よりも透過しやすいが、架橋PTFE電解質膜はそれぞれ同程度の透過性を有していた。

このようなNafionとの挙動の違いについてさらに検討するため、 D_{MeOH} 、 $D_{\text{H}_2\text{O}}$ に着目する。架橋PTFE電解質膜の D_{MeOH} は架橋線量の増大に伴い顕著な減少を示したことから、架橋付与によるメタノール透過の低減は膨潤抑制だけでなく拡散速度の低減にも起因すると考えられる。次に、架橋PTFE電解質膜の重要な特徴であるハイブリッド構造が及ぼす影響について、架橋構造を持たない未架橋PTFE電解質膜(架橋線量0 kGyが相当)とNafionを比較することで検討した。その結果、Nafionでは $D_{\text{H}_2\text{O}}$ に比べて D_{MeOH} が約1.5倍と突出して高い値であることがわかった。原因については、両電解質膜における水、メタノール透過経路の差異を考えることで次のように説明できる。

スルホン酸基の対イオンをプロトンから金属イオンに変えたときの Q の変化を調べるこ

表1 架橋PTFE電解質膜におけるメタノール、水の透過係数、拡散係数、メタノール水溶液へ浸漬時の体積変化率

試料	IEC (meq/g)	架橋線量 (kGy)	P_{MeOH} ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{MeOH} ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)	$D_{\text{H}_2\text{O}}$ ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)	Q (%)
架橋PTFE 電解質膜	1.2	0	1.0	1.3	3.8	4.8	40
	1.2	100	0.4	0.5	3.4	4.4	21
	1.0	400	0.3	0.3	1.5	2.1	8
Nafion	0.9	—	1.5	1.9	5.8	4.5	69

とにより、架橋PTFE電解質膜とNafionにおける水、メタノールの透過経路について表2のとおり知見が得られている³⁾。この表によれば、両者とも水はスルホン酸基を保持する側鎖が形成する親水性領域を集中して透過する。一方、

メタノール透過はNafionでは側鎖部とPTFE主鎖の両方、架橋PTFE電解質膜は側鎖部のみに集中する。ここで架橋PTFE電解質膜において D_{MeOH} と D_{H_2O} の差がいずれの膜でも小さいことから、Nafionでも側鎖部に限ってはメタノールと水の拡散性が同程度であると仮定すると、PTFE主鎖部における拡散速度が非常に速いことがNafionの高い D_{MeOH} の起源であると考えられる。逆に言えば、主鎖部を介した拡散がほとんど起こらないことが架橋PTFE電解質膜の優れた透過抑制能に寄与していると説明可能である。

4. まとめ

架橋PTFE電解質膜に対し、トリチウムをトレーサーとして用いたメタノール/トリチウム水溶液の透過性評価を行った。その結果、Nafionにおけるメタノール拡散は非常に速く、その大部分をPTFE主鎖部が担っている一方、炭化水素系グラフト側鎖とのハイブリッド構造を持つ架橋PTFE電解質膜では、この主鎖部での拡散がほとんど起こらないことが優れたメタノール透過抑制能の起源であることがわかった。今後は、本研究を継続させることでメタノール透過機構を明らかにし、そこで得られた基礎的な知見を膜設計に反映させることによって、さらなる高性能化を目指していく。

DMFC用電解質膜の開発において、ある技術が実用化されるには、他の方法よりも低コストで、高品質製品を提供することが必要条件である。 γ 線・電子線による架橋・グラフト重合技術で得られる我々の高性能電解質膜は、驚くほど作製プロセスが簡便であるため、コストも低く抑えられる。この電解質膜を組み込んだDMFCシステムが実用化に至れば、高濃度メタノール水溶液カートリッジがこれまでの充電電池に取って代わり、世界規模で急速に普及している携帯機器用の電源の革命的な小型化、長寿命化に繋がるであろう。

参考文献

- 1) T. Yamaki et al., *Polymer*, 45, 6569 (2004).
- 2) Japan Patent, 06-105217 (1994).
- 3) 関根敏彦、東京大学大学院工学系研究科修士論文(2006).
- 4) F. Meier et al., *Journal of Membrane Science*, 241, 137 (2004).

(*大学院工学系研究科、**日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門)

表2 架橋PTFE電解質膜とNafionにおける水、メタノールの透過経路(○透過しやすい、×透過しにくい)

	架橋PTFE電解質膜		Nafion	
	PTFE主鎖	側鎖	PTFE主鎖	側鎖
メタノール	×	○	○	○
水	×	○	×	○

●共同利用のお知らせ

平成18年度共同利用予定

通年	{	平成18年4月7日～7月14日 (第Ⅰ期)
		平成18年9月8日～12月15日 (第Ⅱ期)
		平成19年1月9日～3月16日 (第Ⅲ期)

平成18年度(通年)共同利用採択課題一覧

所 属	取扱責任者	研 究 課 題
附 属 病 院	半下石 明	細胞成長因子受容体のクローニング
	小山 博之	新しい治療的血管新生療法の開発
	高橋 克敏	血管病の分子基盤解析
工 学 部	野村 貴美	メスbauer分光法による機能材料の解析
	石原 一彦	バイオマテリアル表面へのタンパク質吸着、細胞粘着の解析
	田中 知	材料中のトリチウム吸着・脱離挙動の解明
	山崎 裕一	人工ウイルスベクターの分子設計
	田中 知	微生物細胞表面への重元素の吸着機能の解明
	栗栖 太	環境中において微量汚染物質分解を担う微生物の探索
	野村 貴美	天然鉱物の放射能測定
	新領域創成科学	味 埜 俊
理 学 部	小橋 浅哉	環境資料に含まれる放射性核種
	福沢 世傑	海産毒とその標的分子間の相互作用解析
	坪井 昭夫	高次生体系における多重遺伝子の発現制御
	佐藤 守俊	インスリン受容体及びキメラ糖輸送担体の機能解析
	久米 晶子	メスbauer分光法による機能性鉄錯体の研究
	長尾 敬介	中性子照射を利用した ⁴⁰ Ar- ³⁹ Ar及びI-Xe法による隕石・地球鉱物の年代測定
	浅井 祥仁	オルソポジトロニウム→invisible崩壊の探索実験
教 養 学 部	兵頭 俊夫	2光子角相関法による陽電子消滅の研究
	八田 秀雄	運動中における乳酸を中心とする糖代謝
	松尾 基之	メスbauer分光法及び放射化分析法による環境試料の分析
薬 学 部	楠原 洋之	哺乳類動物細胞における医薬品の膜透過機構の解析
アイソトープ	野川 憲夫	大気・海洋試料の放射化分析
総合センター	卷出 義紘	大気中微量成分の分布と挙動
	卷出 義紘	生体物質とRI標識物との反応に関する研究
	卷出 義紘	放射性核種の環境での挙動

自己紹介



小田 友美

4月1日より、保健センターで勤務させていただいている小田友美です。夜間の専門学校に通っているので15:15までという短い時間だけですが、1日も早く仕事を覚えていきたいと思っています。

以前は、乗馬クラブで初心者の方のレッスン指導をしていました。大学も体育学科卒で、ライフセービングのサークルに所属して夏になると九十九里の海で波に巻かれていました。

スポーツ大好き・動物大好き・お酒も大好き……。こんな私ですので、ご迷惑おかけする事も多々あると思いますが、どうぞよろしくお願いいたします。

(アイトープ総合センター業務係・保健センター出向)

●センター日誌

平成18年 4月 7日	平成18年度第1回共同利用ガイダンス実施
4月 7日	平成18年度第I期共同利用開始
5月17日	平成18年度第2回共同利用ガイダンス実施
教育訓練の実施	
平成18年 5月 8日、9日	新規放射線取扱者講習会第126回RIコース(A)
5月 8日、10日	新規放射線取扱者講習会第126回RIコース(B)
5月11日	新規放射線取扱者講習会第94回X線コース
5月12日	新規放射線取扱者講習会第95回X線コース(柏地区)
5月23日	新規放射線取扱者講習会第96回X線コース
5月24日、25日	新規放射線取扱者講習会第127回RIコース(A)
5月24日、26日	新規放射線取扱者講習会第127回RIコース(B)
6月13日、14日	新規放射線取扱者講習会第128回RIコース(A)
6月13日、15日	新規放射線取扱者講習会第128回RIコース(B)

●人事消息

○退職(平成18年3月31日)	助手	森岡 正名
○辞職(平成18年3月31日)	助手	大矢 恭久
(平成18年4月1日付け、静岡大学理学部附属放射化学研究施設助教授)		
○退職(平成18年3月30日)	事務補佐員	小林さをり
(平成18年3月31日)	技術補佐員	佐藤 大祐
(平成18年3月31日)	技術補佐員	幡鎌 暁子
○採用(平成18年4月1日)	事務補佐員	小田 友美
○昇任(平成18年4月1日)	庶務係主任	徳田 浩慈(庶務係員より)
○客員研究員(平成18年4月1日～平成19年3月31日)		
永井 尚生(日本大学文理学部)		

瀧上 豊 (関東学園大学法学部)
 岩田 尚能 (山形大学理学部)
 佐藤 純 (明治大学理工学部)
 葉袋 佳孝 (武蔵大学人文学部)
 森川 尚威 ((財)相模中央化学研究所)
 川西 幸子 (武蔵野学院大学国際コミュニケーション学部)

●委員会だより

- 平成18年度第1回放射線・安全衛生管理委員会 平成18年4月4日(火)開催
 ○平成18年度第2回放射線・安全衛生管理委員会 平成18年4月17日(月)開催
 ○臨時運営委員会 平成18年4月24日(月)開催
 ○平成18年度第3回放射線・安全衛生管理委員会 平成18年5月1日(月)開催
 ○平成18年度第1回動物実験委員会 平成18年5月1日(月)開催
 ○平成18年度第4回放射線・安全衛生管理委員会 平成18年5月22日(月)開催
 ○センターニュース編集委員会 平成18年5月22日(月)開催
 ○平成18年度第5回放射線・安全衛生管理委員会 平成18年6月12日(月)開催

●委員会名簿

○アイソトープ総合センター運営委員会名簿(平成17年4月1日～平成19年3月31日)

部 局	職 名	氏 名	備 考
アイソトープ	教 授	卷 出 義 紘	委員長(センター長)
医	助 教 授	細 井 義 夫	
病 院	助 教 授	中 川 恵 一	
工	教 授	勝 村 庸 介	
理	教 授	長 尾 敬 介	幹 事
農	教 授	祥 雲 弘 文	幹 事
教 養	教 授	兵 頭 俊 夫	
薬	教 授	関 水 和 久	幹 事
新 領 域	教 授	三 谷 啓 志	
医 科 研	助 教 授	高 崎 誠 一	
生 研	教 授	七 尾 進	幹 事
分 生 研	教 授	徳 田 元	
物 性 研	教 授	廣 井 善 二	
海 洋 研	助 教 授	小 島 茂 明	
保健センター	講 師	石 川 隆	平成18年4月1日より

18年度(前期)センター担当総長補佐
 額 額 一 起 (地震研究所 教授)

○平成18年度センターニュース編集委員会名簿(◎は委員長)

- ◎鈴木 晶 大 工学系研究科原子力専攻…………… 029-287-8455
 suzuki@nuclear.jp 〒319-1188 茨城県那珂郡東海村白方白根2-22
- 久野 章 仁 総合文化研究科広域システム科学系…………… 03-5454-6566
 kuno@dolphin.c.u-tokyo.ac.jp
- 小橋 浅 哉 理学系研究科化学専攻…………… 03-5841-4606
 kobashi@chem.s.u-tokyo.ac.jp
- 松本 義 久 医学系研究科疾患生命工学センター放射線研究領域
 ……………… 03-5841-3012
 yoshim@m.u-tokyo.ac.jp
- 野川 憲 夫 アイソトープ総合センター放射線管理部門…………… 03-5841-2878
 nogawa@ric.u-tokyo.ac.jp
- 佐藤 隆 雄 アイソトープ総合センター主査…………… 03-5841-2895
 t-sato@ric.u-tokyo.ac.jp
- [幹事]
- 鈴木 ミツ子 アイソトープ総合センター図書室…………… 03-5841-2883

東京大学アイソトープ総合センターニュース

目 次

巻頭言

アイソトープ管理、古今東西……………坂野 仁 1

研究紹介

トリチウムを利用した燃料電池用架橋フッ素系電解質膜のメタノール
透過機構の検討……………関根 敏彦・八巻 徹也・鈴木 晶大 2

共同利用のお知らせ

平成18年度〈通年〉共同利用採択課題一覧…………… 6

自己紹介

……………小田 友美 7

センター日誌…………… 7

人事消息…………… 7

委員会だより…………… 8

委員会名簿…………… 8

編集後記

研究紹介から、日常生活に必須となったモバイル機器用のメタノール型燃料電池の開発に、水のトレーサーとしてトリチウム水が利用されていることを知った。日常生活の向上のためにアイソトープが深く関わっていることがわかる。

一方、大学等の事業所は、管理区域外で違法なアイソトープが見つかるなどの法令違反があると文部科学省・放射線規制室からお叱りを受ける。

あらためて、アイソトープの利用研究の推進について、また法令遵守のための教育と放射線安全管理の充実について考えさせられる。
(野川憲夫)