

電解式 O₂ ポンプによるバリアフィルムの酸素透過率測定

金藤敬一*・宇戸禎仁

工学部 生命工学科

(2022年11月24日受理)

Measurement of Oxygen Permeability in Barrier Films by Electrolytic O₂ Pump

by

Keiichi KANETO*, and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

(Manuscript received November 24, 2022)

The shelf life of foods can be prolonged by wrapping them in barrier films that prevent contact with oxygen. We report the fabrication of an apparatus for measuring oxygen permeability of barrier films using electrolytic O₂ pump. The O₂ pump is based on the combination of a fuel cell, which takes in oxygen from air at cathode, and water electrolysis, which generates oxygen at anode. If the cathode in this system is wrapped in a barrier film, the level off current may be used to estimate the oxygen permeability of the barrier film. This report describes the principle and structure of the proposed measuring apparatus, including the method and procedures for estimating the oxygen permeability of barrier films.

キーワード ; バリアフィルム、酸素、透過係数、酸素ポンプ

Keyword ; Barrier Film, Oxygen, Permeability, Oxygen pump

1. はじめに

1960年以降、ポリマーによるバリアフィルムは、食品や薬剤などの長期保存を目的に飛躍的に発達してきた。バリアフィルムは、素材からパッケージ、検査など多くのプロセスを経る基盤技術となっている。更に、半導体、太陽電池や有機 EL などの電子デバイスのパッシベーションに向けた高機能ハイバリアフィルムは急速に進化している¹⁾。バリアフィルムのガス透過性に関する基礎物性から素材の開発に加え、その評価技術については、文献^{1,2)}に詳細な解説と最新技術が紹介されている。

これまで、バリア性能向上のために合成ポリマーが躊躇なく使われ重要な産業基盤になった。即ち、SDGs を支える技術にバリアフィルムは不可欠な要素である反面、過剰な製造と使用が環境問題を引き起こしている。将来、バリアフィルムの素材、そのガス透過係数の評価方法など総合的な観点からスマートなバリアフィルムの開発は重要な課題である。

ガラスや金属はほぼ完全に酸素や水分を遮断するが、緻密に見えるポリマーフィルムはガスの分子レベルから見れば隙間だらけで、ポリマーフィルムは意外とガスを透過する。色々なポリマーフィルムのガス透過係数は8桁以上の広範囲に亘る。透過現象はガス分子がフィルムの表面から滲入する「溶解」と、媒質を「拡散」して反対側から「放散」する3つの物質輸送プロセスからなる^{1,2)}。即ち、ガス分子と媒質とのダイポール相互作用、濃度勾配、温度など様々な要素が複雑に絡む現象であるが、それらをまとめて透過係数という一つのパラメータで表される。

我々は、アスコルビン酸燃料電池を用いて、ポリマーフィルムにおける酸素の透過係数およびアスコルビン酸の拡散係数を求める方法について既に報告した^{3,4)}。この方法を用いて大気中の酸素の拡散係数および水膜の酸素の透過係数を求めた。更に、電解式 O₂ ポンプを用いた脱酸素特性についても報告した。本稿では、電解式 O₂ ポンプおよびグルコース燃料電池を用いて酸素の透過係数を求める方法と、代表的なポリマーフィルムの透過係数を測定した結果を文献値と比較して、本方法の妥当性と限界について述べる。

2. 電解式 O₂ ポンプの原理

電解式酸素ポンプ⁵⁾の構造、原理、動作特性などの詳細は既に述べているが、ここでは、簡単に O₂ ポンプの構造と原理を図1に示す。右半分は燃料電池の酸素極で酸素を還元するカソード、左半分は水の電気分解によって酸素が発生するアノードである。即ち、カソードで大気中の酸素を取り込み、アノードで純粋な酸素に濃縮して放出する。アノード側は炭素棒あるいは金属板が良いが、カソード側には触媒が必要である。興味深いことは、印加電圧 (V_{app}) の極性を反転すると水素ポンプとして働く。

この装置は外部回路を流れる電流 (i) から、1秒間にセパレータの透析膜を透過した OH⁻ の数がカウントできるので、単位時間にバリアフィルムを透過した酸素の数 (流量) を直接正確に求めることができる。この点が、他の透過率を間接的に求める評価装置と違った特徴である。

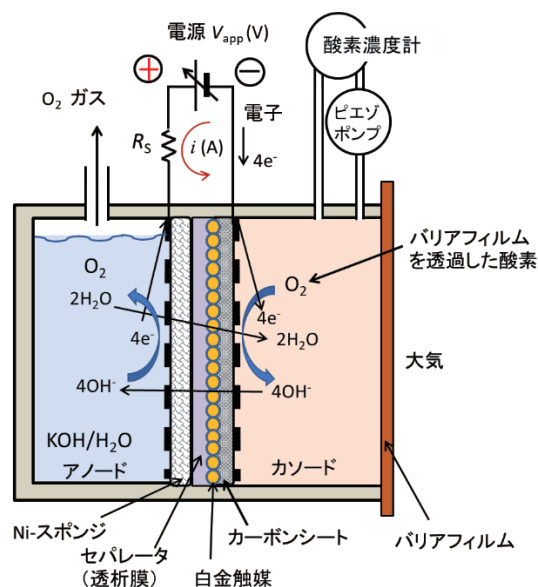
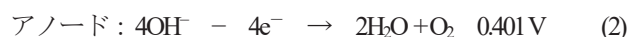
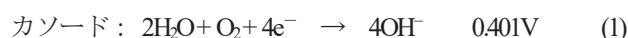
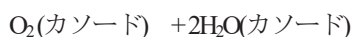


図1. O₂ポンプの構造と原理図、カソードで酸素が取り込まれアノードで純酸素が発生する

アニオン交換膜もしくはアルカリ電解液を用いた場合のカソードの反応を(1)式、アノードの反応を(2)式に示す。これらの反応電位は、SHE(水素標準電極)に対して同じ0.401Vであるから、原理的には電位差0Vで起こる。しかし、反応を起こす場合は、接触電位などを相殺するためにいくらかの印加電圧が必要である。



全体の反応は(3)式で示すように、O₂とH₂Oはカソードからアノードに移動することになる。



(1)式の左辺でO₂はバリアフィルムを透過する酸素であるが、H₂Oはアノードで生成されたH₂Oがセパレータを透過する量で賄うことができる。

図2に電解セルの構造を示す。セパレータの左側にアノードのNiスポンジ、右側にカソードの白金触媒が収まるようにフッ素ゴムのガスケットを配し、SUS316の集電極で挟む構造とした。アノード側は、筐体に面積2.0x2.0 cm²、深さ1.0 cmの穴を空けKOHタンクとし、カソード側には試料のバリアフィルムを2枚の筐体の間に保持した。筐体は一辺5.0 cmでこのセルの電極面積は4cm²である。図3にセルの外観(a)(b)と測定システム(c)を示す。図1に示すカソードの酸素濃度を測定するために、ピエゾポンプとO₂モニターを設置した。

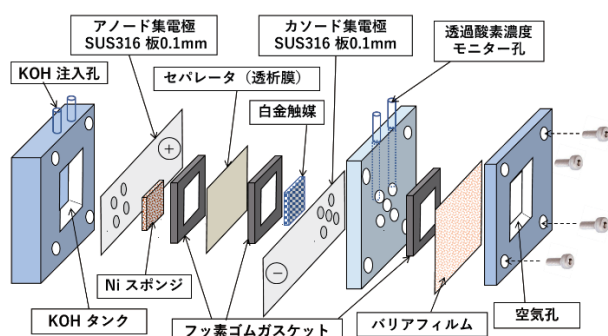


図2. 電解式O₂ポンプによるバリアフィルムの酸素透過率測定セル

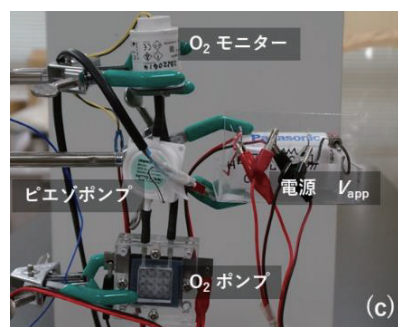
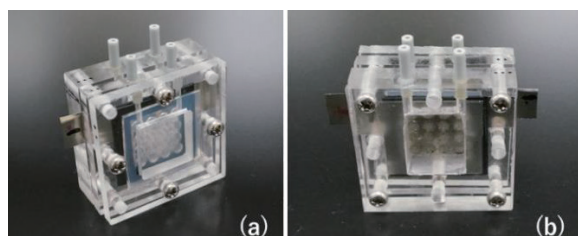


図3. 電解式O₂ポンプ(a)バリアフィルム側、(b)KOHタンク側、および、(c)ピエゾポンプとO₂モニター

アノード電極は住友電工のNi-sponge (C8N-14-ETC)、カソードにはケミックス社のカーボンペーパー (TGP-H-60)の拡散層付き白金触媒 (1 mg/cm²) を用いた。セパレータは三光純薬 (株) の透析膜、サイズ 27/32、厚さ 48 μm を用いた。酸素濃度はJIKCO SOX-M1でモニターした。

3. 電流と酸素透過係数との関係

電流 i (A) は一秒間に流れる電荷量が i (C/s) と定義されている。電子一個の電荷量は $e^- = 1.602 \times 10^{-19}$ Cであるから、 ie^- は一秒間に流れる電子の数となる。(1)あるいは(2)式から、一個のO₂は4個の電子によって生成されることから、この電子の数を $4N_A$ (N_A : アボガドロ定数 6.022×10^{23} mol⁻¹) で割ると、1秒間に流れる酸素のモル数 n_{O_2} が(4)式によって得られる³⁴⁾。但し、 $F = N_A e^- (= 9.648 \times 10^4$ C/mol) はファラデー定数である。

$$n_{\text{O}_2} = \frac{i}{4N_A e^-} = \frac{i}{4F} \quad (4)$$

この n_{O_2} に気体のモル体積 $V_m (= 22.4 \times 10^3$ cm³mol⁻¹) (標準状態 0 °C、1 気圧) を掛けると、O₂ ガスの流量 (v) は(3)式によって与えられる。

$$v = n_{\text{O}_2} V_m \quad (5)$$

バリアフィルムでカソード (酸素極) を塞ぎ、セルに V_{app} を印加し、負荷抵抗などセルのパラメータを一定にしてその状態で放置すると、 i は無限大の時間にレベルオフ電流 (平衡電流 i_{∞}) に収束する。 i_{∞} はバリアフィルムの酸素の透過速度と関係しており、バリアフィルムの厚さを d (cm)、面積を S (cm²) として、酸素の透過係数 P は(4)式で与えら

れる^{3,4)}。但し、 p (cmHg; 1atm = 76cmHg) はバリアフィルム前後の圧力差である。大気圧中の酸素の分圧は 21% であるから、 $p = 0.21 \times 76$ cmHg を用いる。

$$P = \frac{v \times d}{Sp} = \frac{i_{\infty} V_m d}{4SFp} \quad (6)$$

P の単位は $(\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ である^{9,10)}。また、 $V_m/4F$ は定数として、

$$V_m/4F = 0.058 \quad \text{cm}^3/\text{C} \quad (7)$$

を知っておくと便利である。透過係数の単位は、体積には m^3 、 cc 、 cm^3 など、厚さは mm 、 cm 、時間は s 、 hour 、 day 、更に、圧力には atm 、 mmHg 、 Pa などが使われており、換算に注意が必要である。

4. O_2 ポンプによるバリアフィルムの酸素透過係数の測定

図4は O_2 ポンプのカソードを直接大気に曝した場合(Direct Air)、とバリアフィルムを配した場合の、電流—電圧 (i_{∞} - V_{app}) 特性を示す。 i_{∞} は、 i の時間依存性を図5に示すように十分時間が経ったレベルオフ電流である。 i_{∞} が、 $0.8 < V_{\text{app}} < 1.3$ Vでほぼ平坦な V_{app} 依存性を示す結果は興味深い。この現象は、この V_{app} 領域で O_2 濃度が i を律速していることを示す。即ち、図4に示すようにSiゴム板を0.11 mmから1.5 mmと厚くし、更に、完全に O_2 を遮蔽するSUS板を入れると、 i_{∞} が減少することから判る。酸素の透過係数は平坦な領域の i_{∞} を用いる。

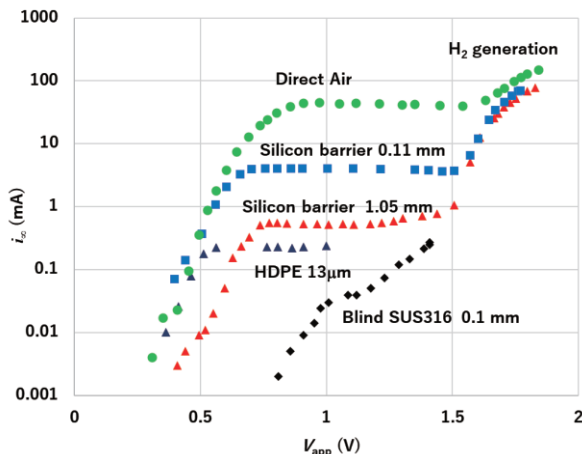


図4. 各種バリアフィルムによる O_2 ポンプの i_{∞} - V_{app} 特性

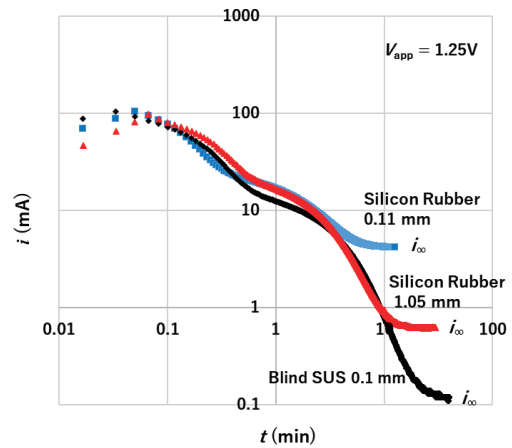


図5. Siゴム板 $d = 0.11$ mm、 1.05 mmおよびSUS316板をバリアフィルムとする O_2 ポンプの i の時間依存性

図5は厚さが異なるSiゴム板における i の時間依存性を示す。Siゴム板を厚くすると i_{∞} が減少することから、透過する O_2 濃度が低下し、更に、 i_{∞} に至る時間が長くなることが判る。SUS板は O_2 をほぼ完全に遮蔽することから、僅かに流れる電流は空気の流れによると考えられる。漏れを抑えることがハイバリアフィルムに向けた測定感度を高める方法である。

図6は図5と同じ測定であるが、カソード触媒とセパレータを交換し、更に、 O_2 濃度計を設置して得られた結果である。これらの結果は、 i_{∞} はSiゴム板の厚さに依存することを示す。図7に i のカソード内の O_2 濃度依存性を示すように、 i は O_2 濃度にほぼ正比例することが判る。即ち、 i からカソード内のおおよその O_2 濃度を推定することができる。

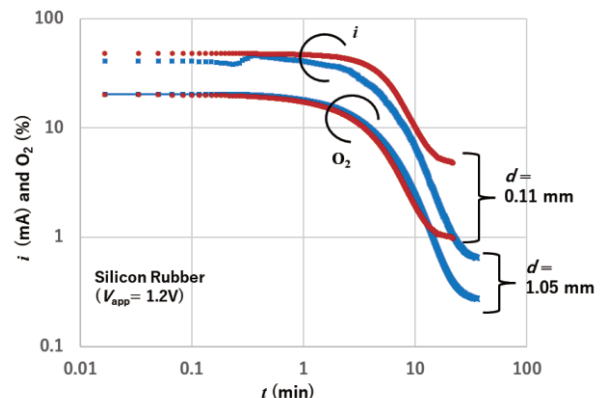


図6. 厚さの異なるSiゴム板による O_2 ポンプの i とカソード内の O_2 濃度の時間依存性

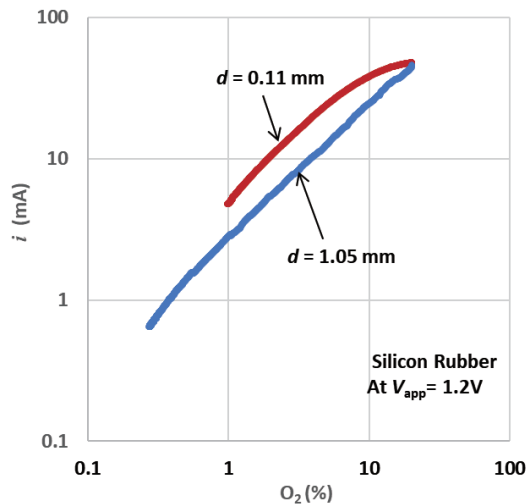


図7. O₂ポンプにおける*i*のカソード内O₂濃度依存性

5. グルコース燃料電池によるバリアフィルムの酸素透過係数の測定

図1のNi-スポンジをPEDOT:PSS、PtRuとSWCNTの複合膜（アノード触媒）に変え、電源を負荷抵抗（ R_L ）に置き換えると、このセルはグルコース燃料電池になる⁷⁴⁾。 $R_L=0\sim\infty\Omega$ に変化させることによって、燃料電池の出力特性が得られる。O₂ポンプを用いる場合と同様にカソードにバリアフィルムを配置することによって、バリアフィルムのO₂の透過係数を求めることができる。

ここではカソードをO₂モニターに直結して塞ぎ（カソードとO₂モニターの空間は約2 ml）、 R_L をパラメータとして*i*とカソードのO₂濃度依存性を測定した。その結果を図8に示す。初期のO₂濃度は大気の20%から減少し、 $R_L=3\Omega$ では3~4分で1%以下になるが、101Ωでは20分以上かかる。結果的に、 i_{∞} およびO₂濃度はレベルオフするが、それらの値は大気がセル内へ漏れる量によって決まる。カソードをバリアフィルムで密閉すると、 i_{∞} はバリアフィルムの透過酸素量に直接依存する。検知感度を上げるには、接続パイプ、管体、およびガスケットからの漏れをなくすればよい。

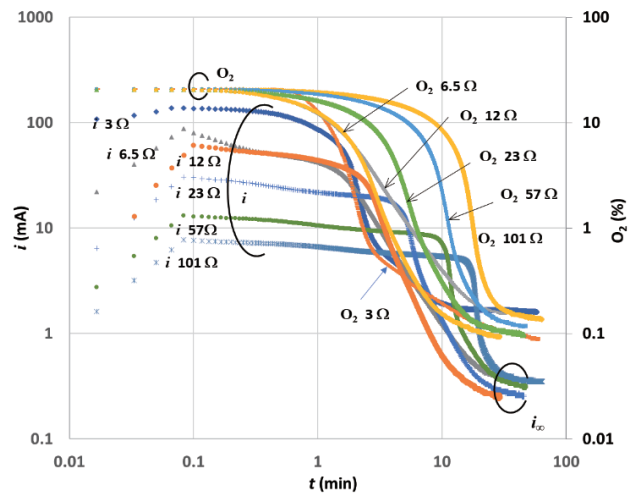


図8. グルコース燃料電池の R_L をパラメータとした*i*およびO₂濃度の時間応答

図8の $R_L=3\Omega$ と101Ωの*i*とO₂濃度の時間依存性はかなり違うように見える。図8から*i*のO₂濃度依存性として、 R_L をパラメータとして両対数グラフにプロットすると図9が得られる。原理的には図9は図7と同じで、異なるところは $R_L>10\Omega$ 、且つ、O₂>1%ところで、*i*は平坦になる。これは*i*が R_L に律速されていることを示す。余談になるが、図8の*i*を時間で積分すると、電荷量は約8Cが得られる。この値を(7)式に掛け合わせると、透過した酸素の体積は0.46 cm³となる。 $R_L=3\Omega$ での*i*からは12Cと多めにできるが、図9に示すように、漏れが少し大きいことが原因と考えられる。

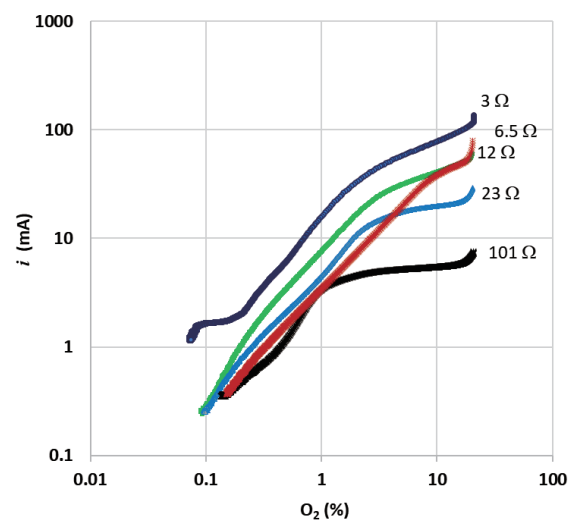


図9. グルコース燃料電池における R_L をパラメータとして*i*のO₂濃度依存性

表1に、今回O₂ポンプとグルコース燃料電池を用いて求めた各種バリアフィルムの酸素の透過係数、前回アスコルビン酸燃料電池を用いて測定した値、および文献値を示す。今回の測定結果はほぼ文献値に一致することから、O₂ポンプは燃料電池と同様にフィルムの酸素透過係数を評価できることが確認された。同じ素材のバリアフィルムでも、メーカーや温度・湿度によって異なることから、これらの結果は満足できるものである。

表1. O₂ポンプおよびグルコース燃料電池 (*) によって測定した各種バリアフィルムの酸素透過係数

フィルム	d(μm)	i _∞ (μA/cm ²)	P (x10 ⁻¹⁰ cm ³ (STP)cm/cm ² s cmHg)		
			今回の結果	アスコルビン酸燃料電池 ³⁾	文献値
低密度ポリエチレン	30	78	8.5*	5.4	6.9 ¹¹⁾
	46	50	8.3*		
高密度ポリエチレン	12	30	1.3*	1.1	0.4-2.5 ¹¹⁾
	13	57.5	2.7		
セロファン(PT-P5)	35	71	9*	23	-
透析膜(セルロース)	54	73.3	14.2	10.3	-
シリコンゴム	110	1265	501	380	100 - 600 ¹²⁾
	670	218	526		
	1048	115	380*		
	1048	139	490		

6. おわりに

バリアフィルムは、食品から薬、電子デバイスなどの広範な対象を酸素・水分から遮蔽し長期保存するための素材で、現在社会には不可欠である。そのため、バリアフィルムの各種ガスの透過係数の評価方法は世界標準化 ISO15105(JISK7126)に記載されており、古くから確立された技術である。新たに参入する隙間はもはやなさそうであるが、別の観点からすれば、高機能のバリアだけでなく、ピンホールの検出や酸素・水分を透過させなければならない対象もあり、そのために簡便に利用できる装置も必要である。今回紹介した新規な電解式O₂ポンプは、一つには高感度装置、もう一方では安価で汎用的な検知装置として実用化ができるものと考えている。

謝 辞

本研究開発は、JST START 大学・エコシステム推進型大学推進型、JPMJST2051 の支援を受けたものである。

参考文献

- 1) 永井一清、黒田俊也、山田泰美、狩野賢司、宮島秀樹 編集、「最新バリア技術」シーエムシー出版、2011. ISBN978-4-7813-0507-3 C3043
- 2) 戸井啓雄、神永 剛、徳田種樹、工業化学雑誌、1970, Vol.73, No.7, pp.1467-1471.
- 3) 金藤敬一、宇戸禎仁、「燃料電池によるバイオ分子の拡散と酸素の透過係数の評価」大阪工業大学紀要 2020, Vol.65, No.1 pp.1-9. <http://id.nii.ac.jp/1360/00000481/>
- 4) Keiichi Kaneto and Sadahito Uto, "A new method to evaluate oxygen permeability and biofuel diffusion in barrier films using fuel cell", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 2020, 45[4] pp.131-134. <https://doi.org/10.14723/tmrj.45.131>.
- 5) 金藤敬一、山下絵理香、佐々誠彦、宇戸禎仁、「電解による脱酸素装置の作製と湿度調整」、大阪工業大学 紀要、2020, Vol.65, No.2 pp.83-102. <http://id.nii.ac.jp/1360/00000596/>
- 6) Keiichi Kaneto and Sadahito Uto, "Characteristics of Electrolytic Deoxygenation Devices using SiC and SWCNT Electrodes" *Chemistry Letters*, 2021, Vol.50, pp.342-345. <https://doi.org/10.1246/cl.200582>
- 7) 金藤敬一、宇戸禎仁、「大出力グルコース燃料電池の作製」、大阪工業大学 紀要、2021, Vol.66, No.2 pp.13-28. <http://id.nii.ac.jp/1360/00000630/>
- 8) "High Power Sugar Fuel Cells Using PEDOT*PSS, CNT and PtRu Composite Anode" Keiichi Kaneto, Sadahito Uto, *Chem. Lett.* 2022, 51 (2), 114-117 | doi:10.1246/cl.210656
- 9) K. Kaneto and S. Uto, "Discharge Capacity and Energy Density in Gluconic Acid and Saccharides Fuel Cells" *Chemistry Letters*, 2022, 51 (7) pp.693-695, <https://doi.org/10.1246/cl.220173>
- 10) K. Kaneto and S. Uto, "CO₂ Generation by Glucose and Derivatives Fuel Cells", *Chemistry Letters*, 2022, Vol.51 (9) pp.924-926, <https://doi.org/10.1246/cl.220293>
- 11) 永井一清、日本印刷学会誌、2015, Vol.52, pp.149-155.
- 12) <https://www.plastics-material.com/>プラスチック・ゴムのガス透過性/