

## 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

金藤敬一\*・宇戸禎仁

工学部 生命工学科  
(2020年7月27日受理)

### Evaluation for Oxygen Permeability and Biomolecules Diffusion Using Biofuel Cells

by

Keiichi KANETO\* and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering,  
Faculty of Engineering

In this study, a new evaluation method for biomolecules diffusion and oxygen permeability coefficients in barrier films is proposed. The basic idea is based on the utilization of fuel cells with electrical current that is dependent on flow rates of fuel and oxygen to the anode and cathode, respectively. By placing barrier films in front of electrodes the permeability of the film is estimated from the equilibrated current. Herein, L-ascorbic acid was employed as a model fuel. Diffusion coefficients of ascorbic acid in polyvinylchloride, polyethylene, Nafion, and dialysis membrane were evaluated. Oxygen permeability of polyethylene, silicon rubber, and water films were also estimated. The results were compared with those from previous studies and found to be valid.

**キーワード** ; バリアフィルム、酸素、透過係数、バイオ分子、拡散係数、バイオ燃料電池

**Keyword** ; Barrier film, Oxygen, Permeability, Biomolecule, Diffusion coefficient, Biofuel cell

## 1. はじめに

拡散現象は材料の物性を扱う中で重要な研究対象で、色々な現象やデバイス応用の根本原理である。例えば、トランジスタや発光素子、太陽電池などのエレクトロニクス素子は電子の拡散を制御することによって機能が発現する。生体内での酸素や栄養、神経回路の情報伝達も拡散が支配する。更に、感染症、ニュースや情報の拡散と同様に、キャリアの平均自由行程と散乱時間で統一的に議論できるところが面白い。透過性はバリア性の対語であるが、目的によって両面を極める材料が必要である。また、国家の機密は隠ぺいと漏洩や透明性とも関連して興味深い。

さて、生鮮食品の腐敗や酸化を防止するため、古くから塩漬けや発酵によって長期保存が行われてきた。今日、ポリエチレンのような合成高分子が発明されて以来、高分子フィルムによる密閉保存が可能になった。更に、冷凍保存が容易にできるようになって、食品の長期保存技術は革新的に進化してきた。保存には酸素の透過を抑える薄膜が特に重要で、バリアフィルムと呼ばれている<sup>1-4)</sup>。ポリマーフィルムはガスを透過しないと考えがちであるが、構成元素によって随分違っている。

最近、バリアフィルムの用途は生鮮食品、保存食に限らず薬、化粧品、更に、液晶パネル、有機EL素子、フレキシブル電子デバイスの保護膜として利用されるようになった<sup>3,4)</sup>。これらの電子素子には、食品に使われるガスバリア性より数桁高いレベルのバリア性（透過性が低い）が要求されている。一口にバリアフィルムと言っても、酸素、水、酸化性ガスなど対象も様々で、評価装置の感度だけでなく様々な種類のガスに高感度に対応できる評価技術も重要になってきている。

バリアフィルムの透過性の測定には、ガスの種類に関係なく対応できるガスクロマトグラフィー法<sup>4)</sup>があるが、装置が高価である。水分の透過には乾燥材の重量変化から測定する等圧法、酸素にはガルバニ電解法など様々な方法が確立されている。酸素などの各種ガスにはISO15105(JISK7126)および水にはISO15106(JISK7129)に詳細な評価法が記載されている。ここで報告する燃料電池を用いる透過係数および拡散係数の評価方法は、これらに紹介されていない新しい方法を提案するものである。

## 2 実験装置と方法

燃料電池（セル）の原理、構造および材料についてはこれまで詳細に報告してきた<sup>5-7)</sup>。ここでは、バリアフィルムの透過係数を測定するためのセル構造について述べる。その構造はFig.1に示すように、(a)セル本体(Core of fuel cell)、(b)外部回路(external circuit)、(c)燃料室(fuel Compt.)および(d)酸素室(Oxygen Compt.)から成り、セル内部はフッ素ゴムのガスケットで気密を保った。バリアフィルムは燃料室、あるいは酸素室のいずれか一方に装着した。

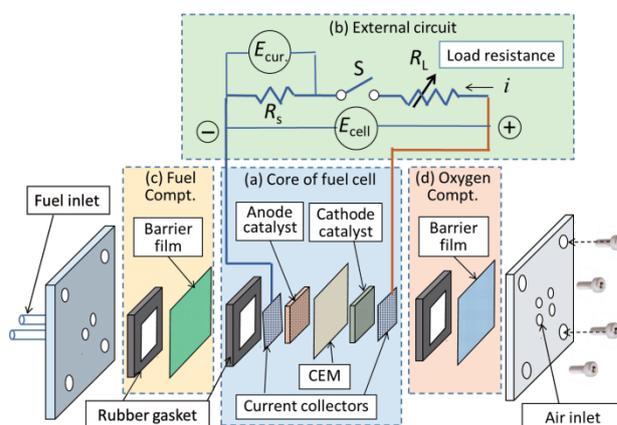


Fig.1 Schematic drawing of biofuel cell for evaluation of oxygen permeability and fuel diffusion in barrier films.

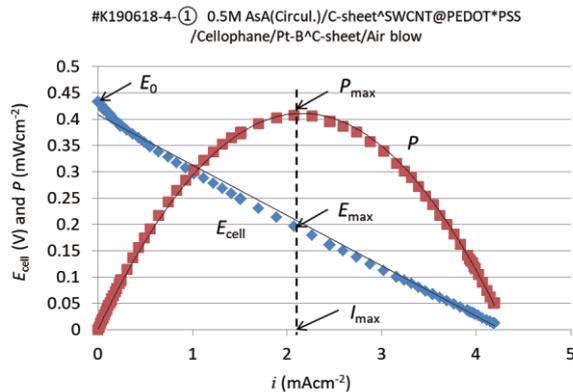
アノード触媒には導電性高分子(PEDOT\*PSS)と単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の複合膜を用い、カソード触媒には白金黒を用いた。高分子電解質としてナフィオン膜(N117)を用いた。触媒の面積は $0.25\text{cm}^2$ で、基本的にはバリアフィルムも同じ大きさである。材料および入手先の詳細はこれまで報告してきた<sup>5-7)</sup>。外部回路は、電流測定用のシャント抵抗( $R_s = 11\Omega$ )と負荷抵抗 $R_L$ を直列に繋ぎ、スイッチSを設けた。負荷抵抗は $0\sim 20\text{k}\Omega$ までロータリースイッチにより替えた。

セルの写真をFig.2に示す。セルは一辺 $3\text{cm}$ の正方形で厚さは約 $7\text{mm}$ である。燃料には $0.5\text{M}$ アスコルビン酸(AsA)水溶液を $2\text{mL}/\text{min}$ の流量で供給し<sup>87)</sup>、カソードには約 $100\text{mL}/\text{min}$ で大気をブローした。このセルは、起電力 $E_0 = 0.55\text{V}$ 、最大出力 $P_{\text{max}} = 10\text{mW}/\text{cm}^2$ を示し、最大電流は $55\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。温度は約 $20^\circ\text{C}$ 、湿度はRH 37~50%の環境で駆動し測定した。



Fig.2 Photograph of the biofuel cell.

Fig.1の全体を4つの要素からなるシステムと考える。触媒反応と集電極による律速を内部抵抗( $r$ )とする。これは操作できない要素である。一方、燃料の供給速度(分子数/sec)を( $j_{\text{fuel}}$ )、酸素の供給速度を( $j_{\text{O}_2}$ )、および、負荷抵抗( $R_L$ )の3つは制御できる要素である。例えば、( $j_{\text{fuel}}$ )および( $j_{\text{O}_2}$ )が十分大きい場合、 $r < R_L$ では出力は $R_L$ によって制限され、 $r > R_L$ では、 $r$ によって出力が決まる。この関係はFig.3の燃料電池の出力特性によって確認できる。この特性はFig.1の外部回路の $R_L$ を変えることによって変化する電流 $i$  ( $\text{mAcm}^{-2}$ )を変数として横軸に取り、セル電圧 $E_{\text{cell}}$  (V)と出力 $P$  ( $\text{mWcm}^{-2}$ )をプロットしたものである。 $P$ は $r = R_L$ のとき最大出力 $P_{\text{max}}$ が得られ、 $R_L > r$ では $i$ が小さくなり、 $r > R_L$ では $E_{\text{cell}}$ が低下して出力が減少する。

Fig.3 Typical output characteristics of AsA biofuel cell as the function of  $i$  (depending on  $R_L$ ).

$R_L < r$ の条件では、 $1/r$ 、 $j_{\text{fuel}}$ あるいは $j_{\text{O}_2}$ のうちコンダクタンスの最も小さい要素が出力を制限する。従って、後で述べるように $j_{\text{O}_2}$ を最大の流量にして $R_L$ を最小にして、燃料極の前にバリアフィルムを置き、電流値を測定することによってバリアフィル

ムの酸素透過度を評価することができる。

### 3 セル電流の解析

バリアフィルムの透過性を解析するために、一般的に用いられているモデルの模式図をFig.4に示す。空間(AとB)を仕切る媒質(M)の両側で透過する分子の濃度が異なっている場合、濃度の高いAからBへ分子の透過が起こる。透過は界面層(Boundary layer)と拡散層(Diffusion layer)によって制限される。界面層の厚さを $\delta$ とするが、バリアフィルム内に必ずしもあるわけではない。その両面での濃度差は透過分子と媒質によって大きくことなるので、ケースバイケースで考慮しなければならない。

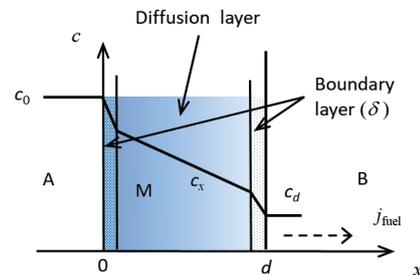


Fig.4 Schematic model for analysis of permeation in barrier film.

透過分子が気体から液体あるいは固体に、また、液体中から固体に浸入する場合、また逆向きに遊離する場合、結合エネルギーの出入りがあり、それらは周囲の熱エネルギーが使われている。そのため透過現象は強く温度に依存する。

界面層では透過分子の粘性や媒質の密度によって浸透する割合が大きく異なり、透過は界面層に強く関わる場合とそうでない場合があり、詳細は複雑である。ここでは、透過分子と媒質は化学的な相互作用はなく物理的な相互作用のみとして取り扱う。界面で透過分子が浸透する現象を溶解と言い、ハイドロゲルに吸収される水は溶解と表現するのが適当である。また、大気的水分によって媒質は吸湿して物性が変化することもあり、測定条件によって透過係数は影響を受けることも留意しなければならない。

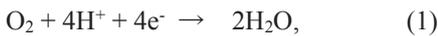
拡散層では媒質の熱振動が透過分子のブラウン運動を助け、あるいは、妨げて移動し、濃度分布は後で述べるが、Fig.4に示すように直線的に減少する。

拡散が支配する透過は統計的な処理ができ、比較的シンプルなモデルで解析ができる。

### 3.1 酸素の透過係数

透過係数( $P$ )は、バリアフィルムの前にある透過分子が圧力差によってバリアフィルムを浸透してくる割合を定量的に求めるものである。この場合、界面層あるいは拡散層が透過を支配しているかどうかは問題にしない。大気中の酸素濃度(20.9%)を考えた場合、バリアフィルムの前後で気圧が 1atm であっても、後側で酸素が消費されるとその分圧は低くなり、酸素は透過することになる。このような条件で透過係数を求める方法は等圧法と呼ばれる。一方、バリアフィルムの前を酸素で満たし、後側を減圧する場合は差圧法と言う。ここでは、等圧法で解析する。

酸素極(カソード)の酸素分子は、(1)に示す反応から 4 個の電子によって 1 個還元されることから、



また、電流 1A は 1 秒間に 1C(クーロン)流れることと定義されているので、電流を電子一個の電荷量、即ち、電気素量( $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C)で除すれば、電流から 1 秒間に流れる酸素の数  $j_{\text{O}_2}$  を(2)式から求めることができる。

$$j_{\text{O}_2} = \frac{i}{4e}, \quad (2)$$

従って、1 秒間に流れる酸素の体積  $v$  ( $\text{cm}^3$ ) は標準状態(STP;  $0^\circ\text{C}$ , 1atm) で、(3)式によって与えられる。

$$v = \frac{j_{\text{O}_2} \times V_m}{N_A} = \frac{iV_m}{4eN_A} = \frac{iV_m}{4F}, \quad (3)$$

但し、 $V_m (= 22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$  と  $N_A (= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$  はそれぞれモル体積およびアボガドロ定数、 $F (= 9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})$  はファラデー定数である。ここで、(3)の  $v$  はカソードに流れ込む酸素の流量である。電流をバリアフィルムの面積で割れば、バリアフィルムの単位面積( $s$ )あたりの酸素の流量と見做すことができる。

負荷抵抗などセルのパラメータを変更してその状態で放置すると、 $i$  は無限大の時間に平衡状態  $i_\infty$  に収束する。もし、出力がカソードへの酸素の供給

量で制限されているとすると、 $i_\infty$  はバリアフィルムの酸素の透過率と関係している。この場合、バリアフィルムの厚さを  $d$  (cm)として、酸素の透過係数  $P$  は(4)式で与えられる。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、 $p = 0.21 \times 76\text{cmHg}$  を用いた。

$$P = \frac{v \times d}{p} = \frac{i_\infty V_m d}{4sFp} \quad (4)$$

$P$  の単位は ( $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )である<sup>9,10</sup>。また、 $V_m/4F$  は定数として、 $V_m/4F = 0.058 \text{ cm}^3/\text{C}$  を知っておくと便利である。透過係数の単位は、体積を  $\text{m}^3$ ,  $\text{cc}$ ,  $\text{cm}^3$  など、厚さは  $\text{mm}$ ,  $\text{cm}$ , 時間は  $\text{s}$ ,  $\text{hour}$ ,  $\text{day}$ , 更に、圧力には  $\text{atm}$ ,  $\text{mmHg}$ ,  $\text{Pa}$  など、まちまちの単位が用いられているので、換算がややこしい。

### 3.2 酸素の拡散係数

計算を簡単にするため、Fig.4 の界面層の厚さを 0、その間の濃度差を 0 として、バリアフィルムを拡散律速の層と考える。A と B 領域の分子の濃度をそれぞれ  $c_0$  および  $c_d$  とする。濃度は、ガスでは透過分子の体積や密度、溶液ではモル濃度あるいは密度など対象によって習慣的に扱う単位が異なる。ここでは単に濃度  $c$  として拡散係数を求める。

先に述べたように、 $c_0 > c_d$  では、Fick の第二法則より拡散方程式は(5) によって与えられる<sup>11</sup>。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (5)$$

$D$  ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )は 拡散係数である。定常状態では(6)の条件となり、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad (6)$$

(5) を積分して、Fig.4 の境界条件、 $c(0) = c_0$ ,  $c(d) = c_d$  から(7)が得られる。

$$c(x) = -\frac{c_0 - c_d}{d} x + c_0, \quad (7)$$

従って、拡散層の濃度勾配は直線的になる。

Fick の第一法則から、1 秒間に流れる酸素の流量  $j_{O_2}$  (分子数/s) は(8)となり、

$$j_{O_2} = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_0 - c_d}{d}, \quad (8)$$

拡散係数  $D$  は(9)から求められる。

$$D = \frac{j_{O_2} \times d}{c_0 - c_d}, \quad (9)$$

従って、酸素の拡散係数は、 $c_0 \gg c_d$  として、酸素ガスの濃度を STP 状態の体積として表すと(10)により求められる。

$$D = \frac{i_{\infty} V_m d}{4 \times 0.21 s F} \quad (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \quad (10)$$

### 3.3 燃料分子の拡散係数

燃料極に入れたバリアフィルムの燃料分子の透過性について、透過係数あるいは拡散係数のいずれも計算をすれば単純に求めることができる。しかし、燃料が水溶液でバリアフィルムが水中に浸されていることから界面層は無視でき、物理的な観点からも、拡散モデルの方が適当と思われる。水素燃料のようにガス状態では、界面層の存在は意味を持つかも知れない。

溶液の濃度は一般にモル濃度  $M_0$  (mol/L あるいは M) が用いられるので、 $c_0$  を燃料分子の密度、即ち、分子数/cm<sup>3</sup> で表すと (11)となる、

$$c_0 = 10^3 M_0 \times N_A. \quad (11)$$

また、1 分子の AsA がアノードで酸化されるとき、



2 つの電子が放出されるので<sup>5,8)</sup>、電流に対応する単位時間の燃料分子の流量数は、

$$j_{\text{fuel}} = \frac{i}{2e}, \quad (13)$$

この場合、(3)に相当する分子の流れは、 $j_{\text{fuel}}$  がそのまま使えるので、

$$j_{\text{fuel}} = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_0 - c_d}{d} \quad (14)$$

$c_d \ll c_0$  の条件で、平衡電流を  $i_{\infty}$  とし、(14)に(11)および(13)を代入して  $D$  を求めると(15)が得られる。

$$D = \frac{j_{\text{fuel}} \times d}{c_0} = \frac{10^3 i_{\infty} d}{2 M_0 s F} \quad (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}). \quad (15)$$

## 4 拡散係数の評価

### 4.1 各種高分子フィルムにおける燃料分子の拡散係数

燃料電池の研究の中で、この方法でバリアフィルムの拡散係数を評価するようになった動機は、燃料がイオン交換膜をクロスオーバーする割合を定量的に評価することであった。クロスオーバーとは燃料分子が CEM を透過してカソードへ移動し、カソード触媒に反応して出力が低下する現象である。逆に酸素がアノードにクロスオーバーして、アノードの触媒能が低下することも同様に起こる。特に、アノードとカソードに同じ白金黒を使う場合は、クロスオーバーはシビアな問題である。酵素や微生物の燃料電池では、触媒の選択性が高いので、クロスオーバーは問題にならない。

酸素の供給が最大になるように、Fig.1 の(d)酸素室を除き、例として、セルロースの透析膜(厚さ 43 $\mu\text{m}$ )をバリアフィルムとして燃料室に装着したセルを用意した。 $R_L$  を $\infty$ から 10k, 1k, 100, 0 $\Omega$ に下げたとき得られた  $i$  と  $E_{\text{cell}}$  の時間依存性を Fig.5 に示す。 $R_L = 10\text{k}, 1\text{k}\Omega$ では、 $i$  と  $E_{\text{cell}}$  共に定常値であるが、100 $\Omega$ では時間と共に大きく減少して1.8mAに収束し、更に 0 $\Omega$ では  $i$  はほぼその値を維持することが判る。出力  $P$  も酸欠のため、低下が見られる。これらの結果から、 $R_L < 100\Omega$ の燃料電池システムの出力は、燃料の供給量によって制限されていることが判る。収束した電流値は平衡電流  $i_{\infty}$  として(15)から拡散係数を見積もった。

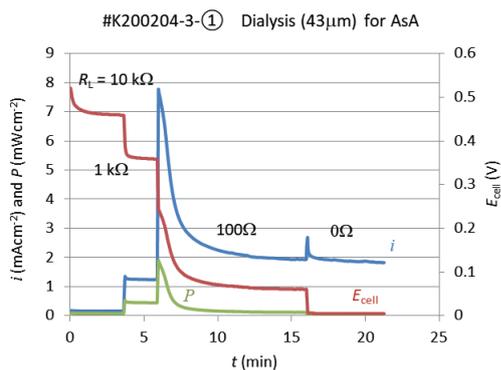


Fig.5 Time responses of  $i$ ,  $E_{\text{cell}}$  and  $P$  in AsA fuel cell with barrier film of a dialysis membrane ( $43\mu\text{m}$  thickness) in the fuel compartment.

Fig.6は燃料室のバリアフィルムとしてフィルター紙(Whatman #1)を入れ、 $R_L$ を変化させたときの  $i$  と  $E_{\text{cell}}$  の時間依存性を示す。Fig.5 と大きく異なる点は、 $R_L = 0\Omega$ でも  $i$ ,  $E_{\text{cell}}$ ,  $P$  ともに減衰が無く、ほぼ定常値を維持していることである。即ち、この系では負荷抵抗がセルの出力を制限していることが判る。また、フィルター紙はバリアとして働いていないことを意味する。この方法を用いれば、フィルムのピンホールを見つけることも可能である。

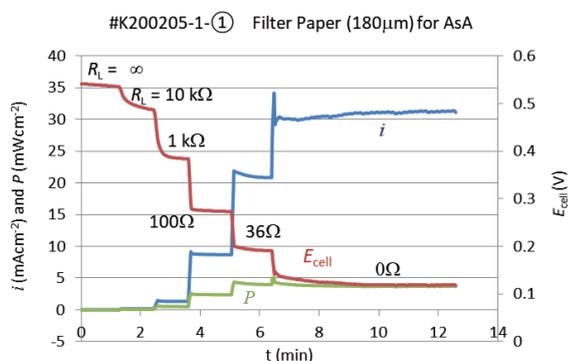


Fig.6 Time responses of  $i$ ,  $E_{\text{cell}}$  and  $P$  in AsA fuel cell with barrier film of a filter paper ( $180\mu\text{m}$  thickness) in the fuel compartment.

Table 1 に燃料室のバリアとして用いて測定したポリマーフィルムの AsA に対する拡散係数をまとめた。拡散係数のオーダーは  $10^{-10}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  以上であるが、例えば、ポリエチレンの  $\text{N}_2$  や  $\text{O}_2$  ガスの  $1\sim 4\times 10^{-7}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  の拡散係数に比べてかなり小さい<sup>12)</sup>。

Table 1. Diffusion coefficients of AsA in various films evaluated by fuel cell.

Polymer films	Thickness $d$ ( $\mu\text{m}$ )	$i_{\infty}$ ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ )	Diffusion coefficient $D$ ( $\times 10^{-10}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )
Poly(vinyl chloride)	8	4.9	0.41
Low density PE	30	3.1	0.97
Anion Exchange Membrane (ASE A-5145)	130	5.9	8.0
Nafion (N117)	180	31	58
Dialysis membrane (Cellulose)	43	$1.8\times 10^3$	800
Cellophane PT	59	$1.41\times 10^3$	870
PEDOT*PSS	27	$5.9\times 10^3$	$1.7\times 10^3$
SWCNT paper	76	$3.6\times 10^3$	$2.8\times 10^3$

各種の水中ポリマーフィルムにおける AsA の拡散係数を記載した文献は見当たらないので、ここではこの結果の妥当性を議論しない。水分を含んだポリマーゲルの拡散係数<sup>13)</sup>は大気中の値に比べ、一桁以上大きくなるのが知られているので、更に議論は難しい。

#### 4.2 各種フィルムにおける酸素の透過係数

Fig.1(d)の酸素室に置くバリアフィルムの他に、液体フィルムの酸素透過係数および拡散係数を評価するために、Fig.7 に示すアタッチメントを作製した。液体を撥水性フィルムあるいはメッシュで支持した。この装置は液体の深さを容易に変えることができるので、固体フィルムに比べ便利である。

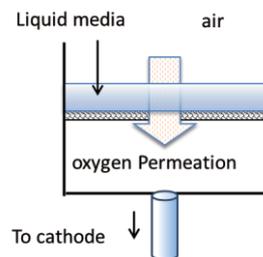


Fig.7 Attachments to measure oxygen permeability and/or diffusion in liquid.

酸素の透過係数の測定には前節で述べたように、燃料の供給が十分大きく負荷抵抗が十分小さい条件が必要である。酸素室に厚さ  $d = 0.5\text{mm}$  のシリコンゴムフィルムを入れたセルを  $R_L = 1\text{k}\Omega$  により放電した電流、電圧および出力の時間応答を示す。約 40 分で  $i_{\infty} = 0.2\text{mA}$  の平衡電流に至った。この電流値は両対数グラフにプロ

ットしているため、まだ低下するように見えるが、ほぼ平衡電流に近い。 $d$  と  $i_{\infty}$ を(4)に代入すると、透過係数が得られる。

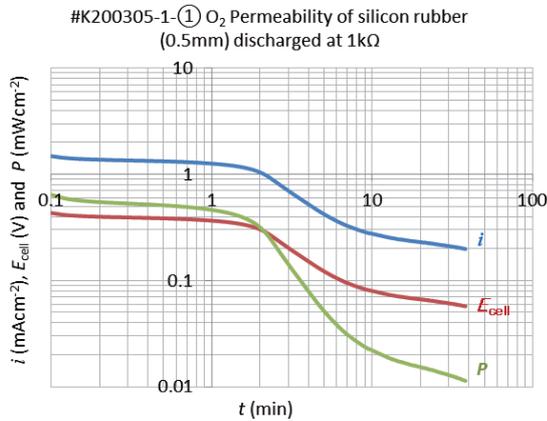


Fig.8 Time responses of  $i$ ,  $E_{\text{cell}}$  and  $P$  in AsA fuel cell with barrier film of a silicon rubber (0.5mm thickness) in the oxygen compartment.

酸素室にバリアとして用いた各種ポリマーフィルムの  $d$  と  $i_{\infty}$ を測定して評価した酸素透過係数を Table 2 にまとめた。各種ポリマーの透過係数については過去に多くデータがまとめられており、本方法の妥当性について議論することができる。

Table 2. Oxygen permeability coefficient in various polymer films evaluated by fuel cell.

Polymer films	Thickness $d$ ( $\mu\text{m}$ )	$i_{\infty}$ ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ )	Oxygen permeability Coefficient ( $\times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )	
High density PE	13	24	1.1	0.4~2.5 [4,10]
Low density PE	42	34	5.4	6.9 [10]
Cellophane PT	59	100	23	-
Water film	110	71	28	6.8~10.1 Hydrogel [13,15]
Dialysis (Cellulose)	43	2,000	330	-
Silicon rubber	500	200	380	100~600 [9]

先行研究のデータを調べてみて、使われている単位が多く、比較することが容易ではないことが判った。また、ポリマー材料も製造方法が多くあり、同じ組成でも透過係数はかなり異なっている。更に、湿度の影響を受けやすいポリマーもあり、結局、オーダーで合っていれば、評価方法は妥当と言える。ポリマーの中で、ポリエチレン (HDPE および LDPE)

は過去に多く報告されていて、それらの値は標準的なものとして比較の対象となった。

今回の酸素の透過係数の測定で、特に、水の薄膜について興味深い結果が得られた。この測定は Fig.7 を用い、水をキムワイブに含水させバリアとした。Table 2 に示すように、水薄膜の酸素の透過係数  $P = 28 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$  の値は、意外なことに、シリコンゴムや透析膜より小さいことが判った。これは先行研究の結果からも明らかである。水膜の  $d$  と  $i_{\infty}$  の測定値から透過が拡散律速によるものとして、 $D$  を求めると  $D = 2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  が得られた。これはよく知られている値より 2 桁小さい<sup>14,16</sup>。この違いは拡散係数の評価方法に問題があるのと同時に、水膜による酸素の透過は相界面で律速されていると推定される。ハイドロゲルも殆どが水であるが、ゲルの成分によって酸素と相互作用が異なり、微妙に透過係数が異なるようだ。

#### 4.3 大気中の酸素の拡散係数

大気中の酸素の拡散係数を求めるため、Fig.1 の酸素室を外し、Fig.9 に示すように、供給口にビニールチューブ (内径×外形 3×5mm、長さ  $l$  (27cm)) を取り付けた。ガス中の分子の拡散係数は、液中に比べて約 4 桁大きいので、断面積と厚さの違いが必要である<sup>14,15</sup>。

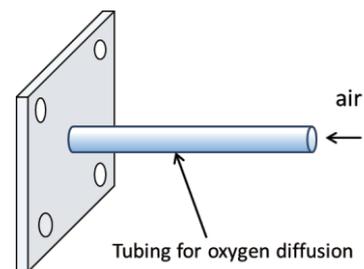


Fig.9 Attachments to measure oxygen diffusion coefficient in air.

大気の状態(air)で  $R_s = 11\Omega$  により放電した  $i$  の時間応答を Fig.10 に示す。ついで、チューブ内を窒素ガスでパージ( $\text{N}_2$  purged)し同様に放電した  $i$  の時間応答も示す。何れも 15 分ほどで  $i_{\infty} = 1.8\text{mA}$  に収束した。この電流値をチューブの断面積で除し、(10)に代入して拡散係数を求めた。その結果、 $D = 0.21\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  が得られた。

この拡散係数はこれまで報告されている値<sup>14)</sup>とほぼ同じで、今回評価してきた一連の透過係数および拡散係数が妥当な値であり、且つ、評価方法が正しいことを裏付けるものである。

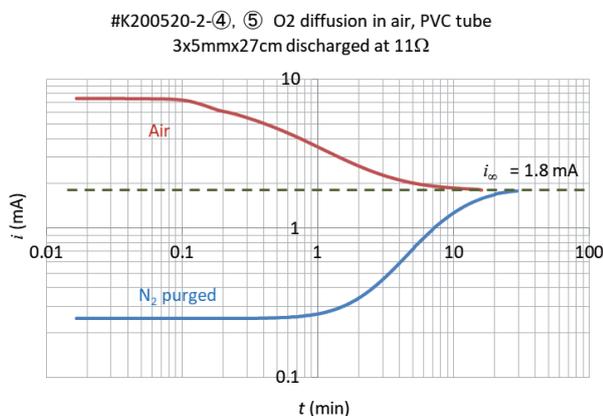


Fig.10 Current responses in AsAfuel cell, air supplied from vinyl tube with the inner diameter 3mm and length 27cm.

Fig.10 の電流応答を見ると、酸素分子がどの程度の時間で空気中を移動しているかが判る。アタッチメントの形状から 1 次元の拡散モデルを考える。N<sub>2</sub> パージの曲線から、チューブの端からカソードに到着する最初の分子の速さは判らないが、マスを中心は約 5 分で 27cm 移動したことになる。この時間は走行時間(Transit time)と言われる。これを上側の air 曲線で見ると、チューブ内の最初からあった酸素は殆ど取り除かれて、入り口から拡散で浸入する酸素によって平衡状態に至っていることが判る。

燃料電池を用いて、ガスの透過係数や拡散係数が測定できる限界は、何で決まるかということについて述べる。バリアーフィルムから透過する燃料あるいは酸素が多い場合は問題はない。透過量が極端に少ない時に測定の限界が見えてくる。その限界を決める要因として次の 3 点が考えられる。

- 1) 酸素の透過係数を評価する場合、燃料のクロスオーバー。ナフィオン膜における燃料分子の拡散が酸素極のバリアー性より大きいときには問題となる。この場合、Fig.7 のようにバリアーフィルムの面積を大きくすることによって対応できる。
- 2) 酸素極への配管からのリーク。
- 3) 燃料極に酸素が混入して、燃料極の電位が変動

する。

これらの点が改善できれば、電流感度として、nA のレベルまで上げることが可能である。

## 5. 結言

学生時代から電子デバイスの pn 接合、バイポーラトランジスタや電界効果トランジスタなど半導体中の電子の拡散を取り扱ってきた。電子デバイスにおける拡散は、トランジスタの演算速度、発光ダイオードや太陽電池では効率決める重要なファクターである。特に、効率の高いデバイスを開発するために、キャリアの移動度の高い材料の探索や構造を構築することを専念してきた。これまで、随分慣れ親しんできた筈であるが、高分子薄膜のガスの透過度や拡散係数になると異質なイメージがある。

透過や拡散現象は、物理化学の典型的な学問対象の一つとして古くから活発に行われてきた。その材料も気体、液体、固体でも金属から高分子、コンクリートなどあらゆるものが対象となり、それだけ評価方法も多様である。本研究に用いたバイオ燃料電池による評価方法、特にバイオ燃料に用いる有機分子の拡散係数の評価法は、新規なものとして将来発展が期待される。

燃料電池は燃料を使って発電し、その電気エネルギーを利用することが本来の目的である。従って、燃料電池の研究は、その変換効率を上げることや、製造コストを低減することに注力されてきた。しかし、燃料電池の機能は、さまざまな要素技術の集合体で、その中で気が付かない応用ができることが判った。燃料電池の特性から、バイオ分子としては、アルコール類、糖類、アスコルビン酸を始め色々な有機酸、アンモニア、アミノ酸も対象なる。電子デバイスに対しては、酸素、水の他に酸性ガスや還元性ガスも劣化の原因になる。これらのガスに、燃料電池でカバーできなければ、電気化学的な方法で検知することが可能である。

本文の説明を詳細に述べたため論文としては冗長になったが、これは学生諸君が読む機会があった場合、判りやすいようにと意図的にした。

謝辞 本研究の一部は科研費(16K06280)の補助によることを付記し、謝意を表す。

## 参考文献

- 1) C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollander, A. Wedel and K. Noller, *Thin Solid Film*, Vol.502 (2006) pp.99-103.
- 2) 中川 勤、高分子, Vol.46 (1997) pp.144-148.
- 3) 永井一清、日本印刷学会誌、Vol.52 (2015)pp.149-155.
- 4) [https://www.jpo.go.jp/resources/report/gidou-houkoku/to\\_kkyo/document/index/30\\_08.pdf](https://www.jpo.go.jp/resources/report/gidou-houkoku/to_kkyo/document/index/30_08.pdf)
- 5) K. Kaneto, M. Nishikawa, and S. Uto, *MRS Advances*, Vol.3 (2018) pp1235-1241.
- 6) K. Kaneto, M. Nishikawa and S. Uto, *MRS Communications*, Vol.9 (2019) pp.88-91.
- 7) K. Kaneto, M. Nishikawa, S. Uto, *Chemistry Letters*, Vol.48 (2019) pp.1533-1536.
- 8) N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, *J. Japan Petroleum Institute*, Vol.54 (2011)237-247.
- 9) <http://junkosha.co.jp/technical/tec8.html>.
- 10) S.M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H.B. Hopfenberg, J.L. Williams, *J. Membrane Science*, Vol.2 (1977) pp.153-163.
- 11) [https://en.wikipedia.org/wiki/Fick%27s\\_laws\\_of\\_diffusion](https://en.wikipedia.org/wiki/Fick%27s_laws_of_diffusion)
- 12) 戸井啓雄、神永 剛、徳田種樹、工業化学雑誌、Vol.73, No.7 (1970) pp.1467-1471.
- 13) 保坂俊太郎、足立芳雄、丹沢 宏、膜(MEMBRANE) Vol.5, No4 (1980) pp.245-250.
- 14) <https://photosyn.jp/pwiki/index.php?%E9%85%B8%E7%B4%A0%E6%8B%A1%E6%95%A3>
- 15) D.M. Himmelblau, *Chemical Reviews*, Vol.64 (1964) pp.527-550.
- 16) X. Zhao, Y. Liu, J. Zou, Q. Wang, H. Liu, H. Zhang, H. Jin, *Thermal Science*, Vol.23, (2019) pp.S571-S578.