

水中溶存酸素の燃料電池による除去と発電

金藤敬一*・宇戸禎仁

工学部 生命工学科
(2020年7月27日受理)

Electric Power Generation and Removal of Dissolved Oxygen in Water by Fuel Cells

by

Keiichi KANETO* and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering,

Faculty of Engineering

Fishes survive in water by consuming the dissolved oxygen, though the amount of oxygen is only approximately 8 ppm. This paper reports the possibility of fuel cell working in water to generate sufficient electricity. The result is positive, and the fuel cell in water practically generates comparable electricity to that in air. Furthermore, it is demonstrated that fuel cells can remove oxygen both in air and water. That is, fuel cells can be utilized as deoxygenation apparatus to preserve fresh foods, drinks, and medicines from putrefaction and oxidation.

キーワード ; 水中溶存酸素、燃料電池、水中発電、酸素除去

Keyword ; Dissolved oxygen, Fuel cell, Electric power generation, removal of oxygen

1. はじめに

魚は鰓(エラ)によって水中の溶存酸素を取り込み、生命活動を維持している。生命は水中から発生し、陸に上がって進化してきた。ところで、原始地球の地表には酸素は全くなく、主に窒素と二酸化炭素のみであった。25億年前、生命の発生によって光合成が始まり、約5億年前のカンブリア紀以降に急速に酸素濃度が高くなってきた¹⁾。現在、大気中には20.9%の酸素が存在する。しかし、水中の飽和酸素濃度は僅か8.8ppmで、大気中の濃度に比べ圧倒的に低い。この差はあるが、物理的には大気と水が接する界面では酸素分圧が平衡状態で、鰓でも肺でも呼吸で取り込める酸素量は大きな差はない。ここでは、まず水中の溶存酸素によって燃料電池の発電が可能かどうか調べた。

燃料電池(セル)は、水の電気分解から逆転の発想により、水素と酸素を使って電気エネルギーを直接取り出す装置として考案された。また、二酸化炭素を排出しない環境に優しいエネルギー源として、開発が進められている。最近の水素燃料電池の出力密度は 1Wcm^{-2} を超える高出力が取り出せことから、宇宙船や自動車用電源として実用化されている²⁾。これは因みに太陽電池の約50倍である。開発は主に高出力化と低コスト化であるが、水素が常圧で密度が低いことが難点で手軽に利用できる装置ではない。

メタンガスやアルコール、更にグルコースやセルロースなどバイオマス燃料が注目されている。身近にあるバイオマスが燃料に使えることから、我々は燃料電池をコンパクトな構造とし、実験室で自作ができ、しかも、必要に応じてすぐに改良できるようにしてきた。当初、記録していた白金触媒を使った0.5ML-アスコルビン酸(AsA)燃料電池の起電力 E_0 は0.45V、最大出力 P_{\max} は $1.04(\text{mWcm}^{-2})$ であった³⁾。現在では、高価な白金触媒の代わりに、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)とポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホン酸(PEDOT*PSS)の複合膜を燃料極の触媒に用いて、 $E_0 = 0.54\text{V}$ 、 $P_{\max} = 11\text{mWcm}^{-2}$ を超える出力が得られるようになった⁴⁾。更に、NiとPEDOT*PSSの複合膜により尿素を燃料とする燃料電池では $E_0 = 0.80\text{V}$ 、 $P_{\max} = 3.0\text{mWcm}^{-2}$ を記録するなど、触媒を改良することによってバイオ燃料の範囲を広げてきた⁵⁾。

これまで我々は主にバイオ燃料電池の発電効率の向上や材料コストの低減するための研究を行ってき

た。しかし、燃料電池の機能が理解できるようになって、燃料電池本来の目的とは違った応用ができることが判った。このような燃料電池の機能を他の目的に応用する研究は殆どなされていない。それは燃料電池本来の目的でないため、あまり関心が寄せられないことが理由である。

燃料電池は酸素を消費することから、電気化学的な方法と共に脱酸素装置としても利用できることが提案されてきた^{6,7)}。生鮮食品にとって酸素は腐敗や酸化を引き起こす要因となるので、脱酸素は冷凍や真空パック、窒素ガス置換と同様、食品の長期保存に欠かせない。脱酸素剤として鉄粉やビタミンCなどが食品と共にポリマーバッグに密閉されているが、封を切るとその効果はなくなる⁸⁾。手軽に脱酸素ができる装置があれば、封を切った後でも鮮度を保って長期保存が可能になるだけでなく、物流にも変革がもたらされる。家電メーカーを始め多くの企業が酸素除去装置を開発してきたが身近に見ることはない。

本稿では、燃料電池の水中溶存酸素(Dissolved Oxygen; DO Water)による発電特性と大気中の酸素による特性を比較して、DO waterによる発電の可能性について述べる。また、燃料電池は酸素極を密閉容器に繋ぐことによって脱酸素装置として利用でき、その特性について調べた結果を報告する。特に、燃料電池は出力が電流として直読できることから、電流と消費される酸素量の関係から、脱酸素量を見積もることが容易に可能で、定量的な評価を綿密に行い、本方法の正確性を強調したい。

2. 燃料電池の構造

今回用いた燃料電池は Fig.1 に示すように、(a)燃料電池本体、燃料タンクおよび外部回路と酸素供給部の(b)と(c)からなる。通常、酸素極へは大気をブローするが、水中溶存酸素を使う場合は、(b)のように水を吸い上げてそのまま酸素極へ供給した。酸素極に供給される酸素濃度はDO/酸素計(気体および水中溶存酸素両用 SATO TECH DO-5510HA)で測定した。また、脱酸素をする場合は(c)の脱酸素容器内の密閉の人工鰓から気体を酸素極にポンプで循環した。また、溶存酸素液をポンプ(気液両用のダイヤフラムポンプ、DENSO SANGYO HANDI PUMP (Air and Liquid) DSC-2F-12W)で循環しDO計で測定した。

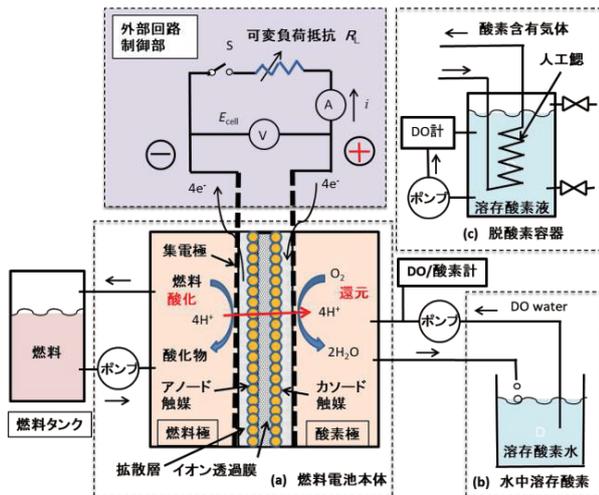


Fig.1 (a) Fuel cell Systems, (b) harvesting DO in water and (c) removal of DO by artificial gill.

バイオ燃料は AsA、グルコースおよび尿素のように多くは粉末で水に溶かして用いる。また、アルコールなどは液体である。液体中に分散する燃料は、水素のようなガスに比べ拡散係数が非常に小さいため発電効率は悪い。発電出力を高めるために、セルは燃料が循環できる active type とした。

燃料電池本体は Fig.2 に示すように、コア部分と筐体からなり、燃料の液体が漏れないように、ガスケットとポリマー容器で密閉した。アノード触媒として、PEDOT*PSS を 2mgcm^{-2} と SWCNT を 1mgcm^{-2} の複合膜 PEDOT*PSS@SWCNT として用いた⁴⁾。また、カソードはカーボンシート(C-sheet)に白金黒(Pt-B)を約 3mgcm^{-2} 塗布した触媒を用いた。燃料と酸素は集電極の白金メッシュ (Pt-gauze) の空隙に供給される構造とした。集電極には副反応を避けるため白金メッシュを用いたが、耐腐食性の SUS316 でも違いはなかった。燃料は 0.5M AsA 水溶液をマイクロチューブポンプ (東京理化工機 MP-2000) により約 $2\text{mL}/\text{min}$ 、空気は $100\sim 150\text{mL}/\text{min}$ 、溶存酸素水は $2\sim 10\text{mL}/\text{min}$ でポンプを用いて循環により供給した。材料の入手先などの詳細は既報³⁻⁵⁾に記載してある。ここでは、AsA を燃料に用いたが今回の実験には酸素極のみが関係するので、燃料はこれに限られるものではない。

Fig.3 にセル本体(a)および装置の外観(b)写真を示す。セル本体は一辺 3cm の正方形で、厚さは約 8mm である。燃料循環には、セルの出力特性は、外部回路の可変負荷抵抗を変化させることにより電流と電圧から求めた。

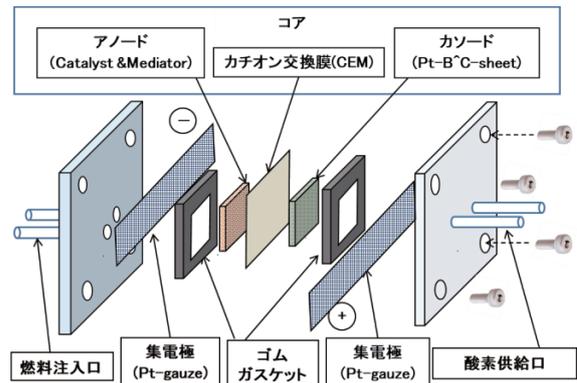


Fig.2 Structure of the fuel cell.

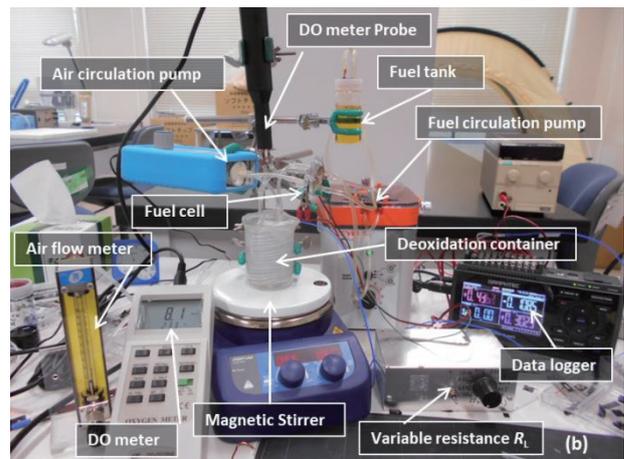
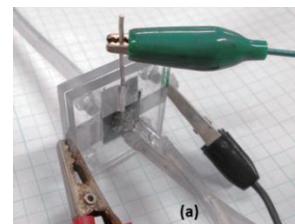


Fig.3 Photographs (a) cell and (b) measuring system.

3. 水中溶存酸素による発電

3.1 大気中酸素による発電

水中溶存酸素による燃料電池の発電能力を評価するため、まず、基準となる大気中酸素による発電特性を測定した。Fig.4 に PEDOT*PSS@SWCNT をアノード触媒に用いたセル電圧 E_{cell} (V) と出力 P (mWcm^{-2}) の電流依存性を示す³⁻⁵⁾。この特性は Fig.1 の外部回路にあるスイッチ S を off の状態で、起電力 E_0 を電圧計 V により測定し、その後 S を閉じ可変負荷抵抗を小さくして、 E_{cell} の電流 i (mAcm^{-2}) 依存

性を測定したものである。

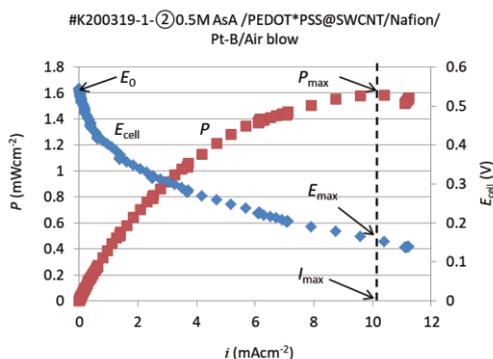


Fig.4 Typical polarization curves in 0.5M AsA fuel cell, oxygen was supplied by air blowing.

電池の内部抵抗を $r(\Omega)$ としたとき、理想的な電池の場合、 E_{cell} は(1)式で与えられ、出力は $P = i \times E_{\text{cell}}$ の関係から(2)式となる。セルの特性は、 E_{cell} および P が(1),(2)式に従えば、それぞれ一次関数、2次関数となるが、実際は Fig.4 に示すように分極などの原因で変形する。セルの特性は Fig.4 で定義するように、 E_0 、最大の出力 P_{max} およびそのときのセル電圧 E_{max} と電流値 I_{max} で評価した。

$$E_{\text{cell}} = E_0 - ri = iR_L \quad (1)$$

$$P = -ri^2 + E_0i \quad (2)$$

最大出力は(2)式の P が最大となる、 $R_L = r$ のときで、このとき放出されるエネルギーの半分が電池内部で熱となるので、 $R_L > r$ の条件で使用する。即ち、 E_0 の 90%以上のセル電圧で通常使用することが、いわゆる定格出力である。しかし、Fig.4 を見ると低電流で電圧降下が大きいため、 $E_{\text{cell}} > 0.3\text{V}$ の使用が適当である。

3.2 水中溶存酸素による直接発電

飽和溶存酸素量は温度が低い程多く、 20°C では 8.84mgL^{-1} で、体積にすると 1L の水に約 6.2mL の酸素が溶けていることになる。実験に用いた水中の溶存酸素量は 8.7mgL^{-1} であった。燃料極に大気をブローする代わりに、Fig.1(b)に示す溶存酸素水(DO water)をポンプで吸い上げ、酸素極に循環させたときの出力特性を Fig.5 に示す。溶存酸素水による発電の特徴は、出力が最大になる前に電流が大きく崩れることである。これは反応速度に酸素の供給が追

従できなくなった酸欠の症状で、よく似た現象は大気でも起こることがある。Fig.4 の大気に比べ、Fig.5 の溶存酸素水による最大出力は約半分であるが、電流が低い領域、 2mAcm^{-2} 以下では、セル電圧と出力とも殆ど変わらない。

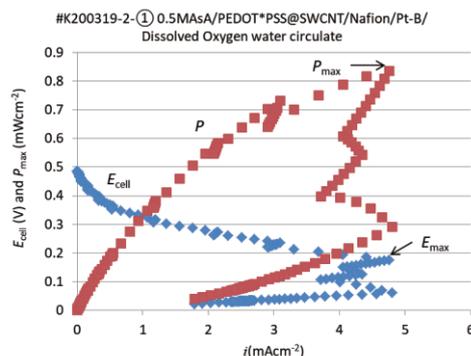


Fig.5 Polarization curves of AsA fuel cell by direct circulation of DO water.

Fig.6 は別のセルを使って測定した結果で、酸素極に大気(air)、溶存酸素水(DO water)および溶存酸素を含む海水(DO sea water; 塩分濃度 3.4%)を循環した出力特性である。この結果から、実際にセル電圧が定格内の負荷で使う限り、大気でも溶存酸素水でも同等に使えることが判った。しかし、水中では、負荷が大きくなると酸素の拡散により制限され、即ち酸欠になり、出力が低下する。一方、海水と同じ塩分濃度の溶存酸素水では、起電力が 0.4V に低下するため、出力は真水よりかなり低くなる。この起電力の低下は、 Na^+ あるいは Cl^- イオンが酸素分子を分極し、酸素の還元をシールドしていることが原因と考えられるが、詳細は不明である。いずれにしても、イオン性の不純物は除去した方が良い。

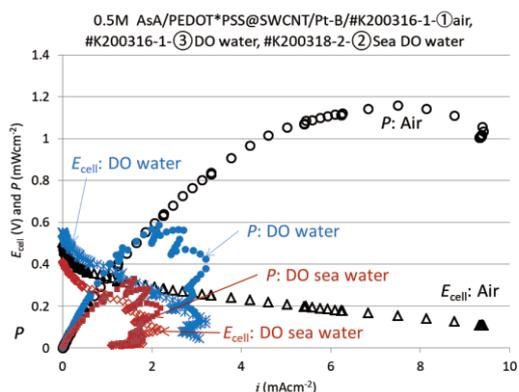


Fig.6 Comparison of cell performances between

oxygen supply by air and DO water.

3.3 水中溶存酸素の人工鰓による発電

溶存酸素水を直接酸素極に供給しても、実用上大気と同じように発電できることが判ったが、更に出力を上げられる可能性を探った。色々なポリマー材料の中で、シリコンゴムが酸素を最も透過しやすい⁹⁾ことからシリコンチューブをコイル状に巻いて人工鰓を作製した。シリコンゴムチューブは内径×外形が2.5×3.5mm、長さ1.0mを直径5cm長さ3cmのコイル状にして、Fig.7(d)大気中および(e)溶存酸素水中に沈め、ポンプによりチューブ内の気体を酸素極に循環させた。シリコン製コイル状の表面積は約80cm²、厚さは0.5mm、その内容積は約5.0mLである。

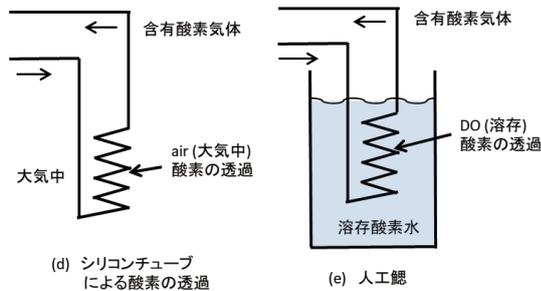


Fig.7 Artificial gill to harvest DO in water.

シリコンコイル内の容積には最初、大気と同じ量の酸素が含まれているので、まず、それを除去する必要がある。負荷抵抗を11Ωにして放電しながら、シリコン内の気体を暫く循環すると電流値は定常状態になり、その時点で抵抗値を∞にして、出力特性を測定した。定常状態での酸素濃度はシリコンコイルを大気中に於いた場合17.4%、水中に沈めた場合は10.9%となった。この酸素濃度でシリコンコイル内へ透過する酸素量とセルのカソードでの酸素の消費が釣り合っていることになる。Fig.8はFig.7に示すair(大気中)とDO(溶存)酸素水に沈めたシリコンチューブから供給されたセルの出力特性である。DOによる出力特性は、最大出力が見える電流まで上昇しており、Fig.6に比べ改善されていることが判る。

人工鰓を使うことで水中溶存酸素が有効に利用できる理由は、酸素がシリコンチューブの外側から常時、透過して内側に貯められるためである。更に、負荷抵抗を∞にして発電を休止していると、チュー

ブ内の酸素量は大気と同じ濃度になる。また、人工鰓を用いると、チューブ内の気体が外部と隔離されているので、海水でもセルが汚染されないのも利点である。

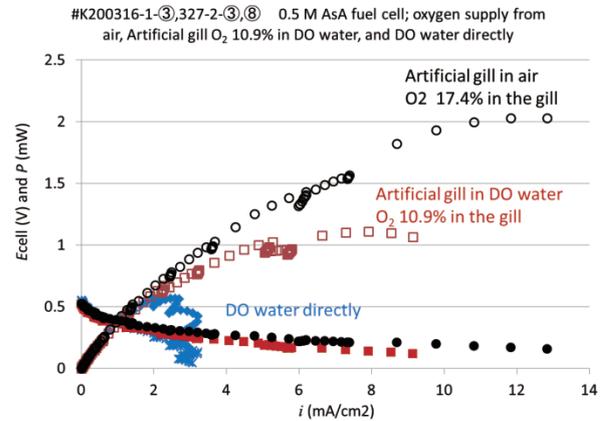


Fig.8. Characteristics of AsA fuel cells. Oxygen was supplied by silicone tube gills placed in air and in DO water (Open symbol = P , solid symbol = E_{cell}).

4. 燃料電池による酸素除去

脱酸素 (Deoxidation, Removal of oxygen) は、身近には生鮮食品や保存食品などの長期保存に必要であるだけでなく、水道管やボイラーなどの腐食やカビを防止する上で寿命を延ばすだけでなく、メンテナンスに掛かる費用を抑えることができる。また、リチウムイオン電池や半導体デバイス、化成品の製造プロセスや保管などにも欠かせない。更に、高度な真空装置などでは、微量な吸着酸素の除去は不可欠である。これらには大がかりな装置と運転にコストが掛かっている。食品包装を窒素ガスパーズや真空引きによって脱酸素しても、漏れや透過によって酸素は侵入するので、常に脱酸素ができることも重要である。ここでは、燃料電池が酸素を消費する機能を脱酸素に応用する上で、利点と問題点について考えてみる。

Fig.1に示す人工鰓とは別に、Fig.9に今回用いた脱酸素容器と構造を示す。(f)は空容器および(g)は溶存酸素のある液体を入れバブリングにより酸素を追い出す密閉容器である。脱酸素は水以外にアルコール、食用油、醤油なども対象になるので溶存酸素液とした。密閉容器の気体を燃料電池の酸素極に循環し続けると、酸素は消費されてその濃度は時間と共に減少する。

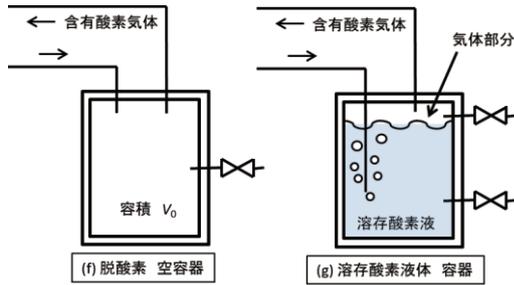


Fig.9 Deoxidation of closed containers, (f) empty and (g) bubbling of DO liquid.

4.1 セル電流と消費酸素量

燃料電池において、負荷抵抗が無限大(即ち、 $i=0$)のとき、当然、酸素も燃料も消費されない。別の言い方をすれば、燃料の供給と触媒反応が十分速いとき、消費される酸素は負荷抵抗によって決まる。更に重要な点は、負荷抵抗が十分小さい場合、電流の大きさは酸素の供給量によって決まることである。

Fig.10に Fig.9(f)の空容器(容積 $V_0=3.2$ mL)を脱酸素したときの電流(i)、セル電圧(E_{cell})および出力(P)の時間依存性を示す。このときの負荷抵抗は、電流測定のためのシャント抵抗 11Ω を用いた。また、セルの触媒面積は 1.0cm^2 であるが、電流値から脱酸素される量を計算するため、実測の電流を記した。電流は放電を始めて下がり始め、約13分でほぼ平衡状態(約2mA)に低下した。この電流減少の様子は容器内の酸素濃度の減少を直接的に反映するものである。

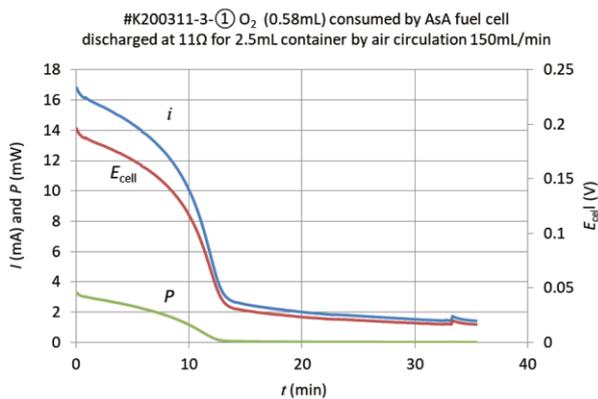


Fig.10 Time responses of cell parameters during gas circulation from closed container of Fig.9(f).

Fig. 1の酸素極の反応において、電子4個で酸素分子 O_2 が1個還元されるので、電流(i)が流れると

(1)式で示すように1秒間に j 個の酸素が消費されたことになる。但し、 e は電気素量($=1.6\times 10^{-19}$ C)である。

$$j = \frac{i}{4e} \quad (1)$$

(1)式から、気体のモル体積 V_m ($=22.4$ L/mol, 0°C , 1気圧)を使って、1秒間に流れる酸素の体積(v)は(2)式で求められる。

$$v = \frac{V_m}{N_A} j = \frac{V_m}{4eN_A} i = \frac{V_m}{4F} i \quad (2)$$

但し、 N_A ($=6.02\times 10^{23}$ mol $^{-1}$)はアボガドロ数、 eN_A はファラデー定数($F=9.65\times 10^4$ sA/mol)である。

ある時間に流れた電流を積分して得られる電荷量 $q = \int i dt$ より、その間、消費された酸素の体積(V)は(3)式から求められる。

$$V = \frac{V_m}{4F} \int i dt = \frac{V_m}{4F} q, \quad (3)$$

ここで、 $\frac{V_m}{4F} = 0.058$ mL/Cを求めておくと便利である。

Fig.10の電流値を $t=0\sim 15$ 分で積分して得られる電荷量は $q=10$ Cであった。これは(3)式から酸素の体積に換算すると 0.58mL である。この体積は、空容器と配管の体積約 2.5mL の23%で、大気の21%の酸素量とほぼ一致する。多めの値は、配管からの漏れ込みによる。35分後の容器内の酸素濃度は1.7%で、漏れ込む酸素とほぼ平衡状態にあると思われる。また、容器内の酸素は殆ど取り除かれたことになる。

4.2 バブリングによる溶存酸素の除去

Fig.9(g)の容器を用いて、溶存酸素をバブリングにより除去した。容器の大きさは 55mL で溶存酸素水の量は 30mL 、その上の気体部分は 25mL であった。バブリングの過程で得られたパラメータの時間依存性を Fig.11に示す。この場合、容器が大きいこともあるが、脱酸素に約4時間要した。電流の積分値から、 $q=92$ Cが得られ(3)式から求められる酸素量は 5.3mL であった。この値は容器の気体部分の酸素量約 5mL と溶存酸素水の酸素量 0.19mL の合計にほぼ

等しい。しかし、問題は気体部分の酸素量が水中溶解酸素に比べ、圧倒的に多いことである。つまり、最初から容器の中に気体部分を作らないようにすべきである。

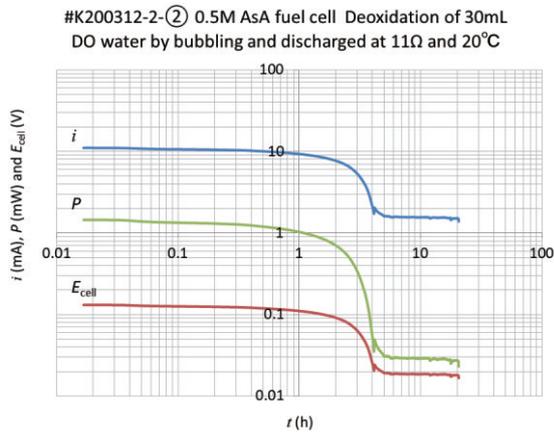


Fig.11 Time responses of cell parameters during gas circulation from bubbling DO water in closed container.

55mL の容器を溶解酸素水で満たし（気体部分を無くし）、溶解酸素水を直接燃料電池へ約 10mL/min で循環した。負荷抵抗 $R_L=11\Omega$ で放電した場合のセルの電流、電圧および出力の時間依存性を Fig.12 に示す。水であることから電流値が低下するが約 100 分でほぼ溶解酸素が無くなったことが判る。電流値の 130 分までの積分から求めた電荷量は 5.6C で、(3)式から酸素量を求めると 0.32mL であった。一方、55mL の水の溶解酸素量は簡単な計算から 0.34mL と見積もられ、電流値から求めた酸素量とほぼ一致する。また、電流値はノイズが多く、これは Fig.6 の DO water の酸欠状態に見られる不安定な反応による。

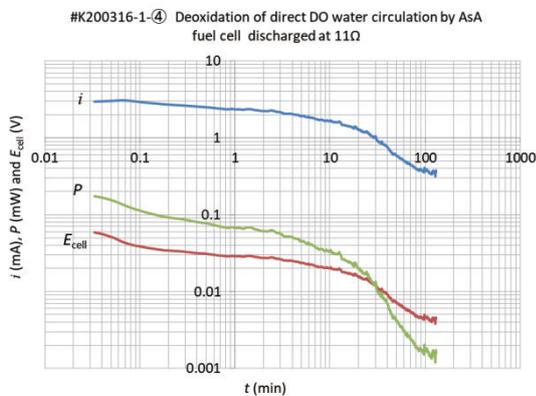


Fig.12 Time responses of cell parameters during direct DO water circulation from closed container.

以上の結果から、溶解酸素水を脱酸素する場合、最初に気体部分を窒素ガスでパージして、バブリングする方法が、水を直接循環するより効果的であることが判った。

4.3 人工鰓による溶解酸素の除去

Fig.1(c)に示す密閉容器に溶解酸素水を入れ、人工鰓を用いて脱酸素を行った。ここで用いた人工鰓はシリコンチューブ (2.5×3.5mm 長さ 2.5m、表面積約 200cm²) に太さ 1.2mm のスチールワイヤーを入れ、直径 5cm 長さ 6cm のコイル状に成形した。これを 100mL のビーカーに入れ、85mL の水に沈めた。ビーカーは塩化ビニリデンのフィルムで密閉し、上部は N₂ ガスでパージした。ビーカー内にはスターラーを入れ、溶解酸素が均一になるように攪拌した。また、ポンプで溶解酸素水を DO 計へ約 2mL/min で循環し、酸素濃度を測定した。シリコンチューブ内の容量は配管などを含めて約 10mL で、気体を酸素極に 100mL/min の割合で循環させた。セルは負荷抵抗 $R_L = 11\Omega$ より放電した。

DO と電流値の時間応答を Fig.13 に示すように、初期の DO 値 7.5mgL⁻¹ は時間と共にほぼ直線的に減少した。一方、電流はほぼ指数関数的に減少し、2 時間以降はほぼ 2.8mA の平衡状態になった。時間と共に電流値が大きく減少するのに反して、DO 濃度が一定の割合で減少することは不可解であるが、チューブ内が最初に大気で満たされた状態で実験を始めたことを考えると、容易に説明できる。

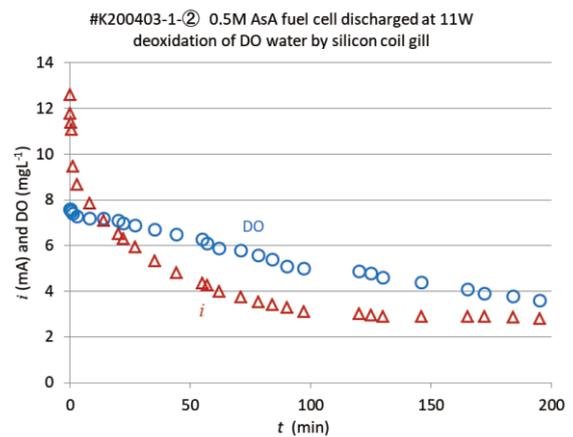


Fig.13 Time responses of DO in closed container and the current of AsA fuel cell discharged at 11Ω.

Fig.13 の電流値を $t=0 \sim 120 \text{ min}$ で積分すると、電荷量は 38C となり、(3)式から回収した酸素量を見積もると、 2.2mL が得られた。この値は、チューブ内の大気 10mL に含まれる酸素量(2.1mL)と 85mL の溶存酸素水に含まれる酸素量(0.54mL)の合計(2.64mL)より少ない値である。要するに、Fig.13 に示す初期の大きい電流減少は初期のチューブ内にあった酸素が取り除かれたため、平衡状態のベースの電流は水中の溶存酸素の除去によるものと推測される。従って、 200min にある DO 量の約 3.5mg/L はまだ除去されていないことになり、電荷量からの見積もった酸素量と容器内の酸素量の差が説明できることになる。

4.4 燃料電池出力の酸素濃度依存性

燃料電池の出力において、燃料の濃度依存性はよく調べられているが、酸素の濃度依存性については殆ど調べられていない。それは、酸素極には大気を供給するので、酸素濃度を容易に変えられないためである。今回、密閉容器を脱酸素する過程で、酸素分圧の低下による出力の変化を測定することができたので、出力の酸素濃度依存性をまとめた。

酸素濃度は Fig.1 に示すように、酸素極の直前に入れた酸素計により測定した。(c)の容器にシリコンチューブの人工鰓を入れ気体を循環しながら負荷抵抗 11Ω で放電すると、気体の酸素濃度は低下していく。適当な酸素濃度のとき、負荷抵抗を ∞ にしてセル電圧が最大に上昇した後 R_L を変化させ、セルの出力特性を測定した。

セル電圧および出力の酸素濃度依存性を Fig.15 に示す。最大出力は酸素濃度が低下すると減少するが、出力特性は大きく崩れない。酸素濃度が 2.2% では、酸欠の特徴を示すが、低負荷の領域では前述のように、燃料電池として問題なく使用できることが判った。

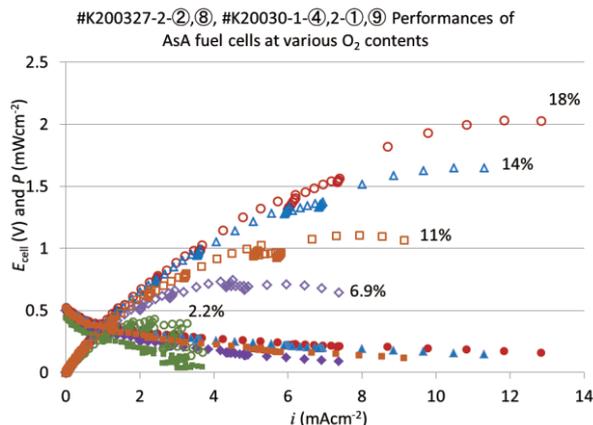


Fig.15 Characteristics of the AsA fuel cell obtained by circulation of various O_2 contents in artificial gill (Open symbol = P , solid symbol = E_{cell}).

E_0 , P_{max} , E_{max} および I_{max} など AsA 燃料電池の出力パラメータの酸素濃度依存性を Table 1 に示す。蛇足になるが、直感的に分かりやすくするため、そのグラフを Fig.16 に示す。最大出力は酸素濃度にほぼ比例することが判った。これは最大電流が酸素濃度に比例するため、出力が酸素の供給量で決まっていることと矛盾しない。また、その理由の一つとして、低酸素濃度で E_0 は多少小さくなるが、 E_{max} は酸素濃度に殆ど依存しないためである。Fig.16 の結果から、更に酸素濃度を高くすると、出力が上がることを予想される。これは、最大出力の AsA 濃度依存性では 0.5M でほぼ飽和⁴⁾していたことを考慮すると、その最大出力を律速するのは酸素濃度であると推定される。

Table 1 O_2 content dependencies of Output parameters in 0.5M AsA fuel cells, obtained by artificial gill immersed in DO water and closed container.

Data #	O_2 (%)	E_0 (V)	P_{max} (mWcm^{-2})	E_{max} (V)	I_{max} (mAcm^{-2})
#K200330-2-(1)	2.2	0.43	0.43	0.18	2.4
#K200331-3-(1)	2.9	0.42	0.47	0.13	3.6
#K200330-2-(3)	3.9	0.46	0.60	0.15	4.0
#K200330-2-(6)	5.4	0.48	0.85	0.18	4.8
#K200330-2-(9)	7.0	0.49	0.78	0.17	4.6
#K200330-2-(10)	8.2	0.49	0.75	0.17	4.5
#K200330-2-(12)	9.1	0.50	0.76	0.17	4.5
#K200327-2-(8)	10.9	0.52	1.1	0.14	7.9
#K200331-3-(3)	12.5	0.50	0.99	0.13	7.5
#K200327-2-(6)	13	0.52	1.1	0.20	5.3
#K200331-3-(5)	15.5	0.53	1.54	0.14	10.2
#K200327-2-(3)	18	0.53	2.03	0.17	12
#K200330-1-(2)	20.9	0.54	1.9	0.16	11.5

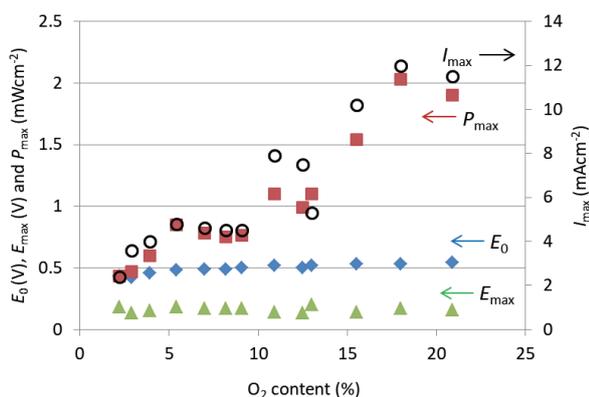


Fig.16 Output parameters as the function of O₂ contents, supplied to 0.5M AsA Fuel cell.

5. 結言

本来、燃料電池は燃料を使って直接発電して、その電気エネルギーを利用するために造られ、発電効率を上げ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。勿論、既にそのような応用が考えられていなかった訳ではないが、その利用は本来の目的から外れるため実現しない場合が多い。例えば、燃料電池の目的からすれば、わざわざ効率の悪い溶存酸素水を使う必要はないから。

燃料電池の出力電流から酸素の消費量が、簡単な原理から定量的に求められることに改めて気が付いた。今頃になって目からうろこの感である。特に、電荷量から溶存酸素量を計算しその見積もりが、正確につじつまが合っていることを示して、この方法の正当性を強調した。ここで頻りに用いたファラデー定数は、Michael Faraday, (1791~1867年)が江戸時代の終わり頃の約170年前に導いた定数で、今でも光彩を放っている。しかし、今の学生には不可解な数値である。当時の化学や物理学の発展は現代科学の礎を成すもので、研究者たちのアカデミズムには驚嘆する。

魚の鰓呼吸を見て、大気の代わりに水中の溶存酸素で発電できるかどうか素朴な疑問が浮かび、少し試してみた。長年の疑問が解けると共に、意外な結果に驚いた。詳細に調べた結果、よく考えるとごく当然なことと理解できる。今回は鰓を持ち合わせのシリコンゴムチューブを用いで造った簡単な構造の

ものであったが、素材や形状を最適化することによって機能の高い人工鰓が開発できることが判った。水中溶存酸素を使って燃料電池を働かせる先行研究は、微生物電池以外、ざっと調べた限り見当たらなかった。

今回の実験で、燃料電池に限らず、生物や内燃機関など酸素を利用する機器の効率は大気中の酸素濃度によって制限されている、あるいはバランスしていることに気付いた。極端な例として火薬や液体燃料のロケットなど最も効率的な反応系である。従って、燃料電池や内燃機関は、高濃度酸素を用いれば高効率になるのは間違いない。かつて、地球の酸素濃度は約3億年前の石炭紀に35%に上昇していた。植物の光合成が活発であった名残である。この高濃度酸素によって陸上動物の出現から巨大恐竜などが繁殖した。

燃料電池の酸素極では、酸素を消費することから脱酸素装置に利用できるかどうか、その可能性を調べた。その結果、人工鰓を用いることで機能性の高い脱酸素装置が実現できることが判った。ここでは燃料にアスコルビン酸を用いたが、最適な選択ではない。エタノールは手軽に手に入りやすく、また出力も大きいので、燃料としてはより適している。

このところのCOVID-19の感染拡大で自宅待機となり、実験結果の整理と解析に十分な時間が取れ、通常では考えられないほど論文執筆に時間をかけることができた。また、色々新しいアイデアも生まれた。

研究の意味として、アカデミックな研究と実用化の研究があるが、実用化研究は開発であって研究ではないと思う。辞書によるとアカデミックとは、役に立たないともある。これこそがアカデミックな研究で、その方に一つが常識を打ち破る革新をもたらし、ノーベル賞の可能性がある。残念なことに、最近の国の科学技術政策は開発費を出すのが、コストパフォーマンスの悪い研究費は出さない傾向が強い。

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。また、現役を退いた後、幸運にも本学で研究が自由にできる環境において頂いた。そのお陰でアカデミックな研究ができ、感謝している。

参考文献

- 1) <https://www.s-yamaga.jp/nanimono/chikyu/.htm>.
- 2) <https://www.nedo.go.jp/content/100871976.pdf>.
- 3) 金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁 「導電性高分子が触媒するバイオ燃料電池の作製と発電特性」
Memoirs of Osaka Institute of Technology,
Vol.62, No.2 (2017) pp13-24.
- 4) K. Kaneto, M. Nishikawa and S. Uto “Characteristics of Ascorbic Acid Fuel Cells Using SWCNT and PEDOT*PSS Composite Anodes” Chemistry Lett. Vol.48 (2019) pp1533-1536.
- 5) K. Kaneto, M. Nishikawa and S. Uto, “Direct urea fuel cells based on CuNi-plated polymer cloth as an anode catalyst”, MRS Commun. Vol.9, Issue 1 (2019) pp 88-91. DOI: 10.1557/mrc.2018.235.
- 6) 特開平 9-19621 「脱酸素装置」
- 7) 実開昭 55-45319 「脱酸素装置」.
- 8) <https://ja.wikipedia.org/wiki/脱酸素剤>
- 9) <http://junkosha.co.jp/technical/tec8.html> 「チューブ材料のガス透過性」