

ナノカーボンと導電性高分子の複合膜をアノード触媒に用いた バイオ燃料電池の出力特性

金藤 敬一*・宇戸 禎仁

工学部 生命工学科
(2020年7月27日受理)

Characteristics of Biofuel Cells Using Nano Carbon and Conducting Polymer Composites for
Anode Catalysts

by

Keiichi KANETO*, Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

The output performances of biofuel cells using nano carbons and conducting polymer composites for anode catalysts have been studied. L-Ascorbic acid fuel cells have been known to exhibit a unique property; its oxidation rate mainly depends on the specific surface area of the catalysts. For the catalysts, nano carbons such as single wall-carbon nanotubes (SWCNT), Vulcan XC, graphene, and fullerene, whose specific surface areas are very large, were examined. The composites of nano carbons with conducting polymers like poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene (PEDOT*PSS), polyaniline and polypyrrole were also tested to see enhancement of the catalytic activity. The composites of SWCNT and PEDOT*PSS demonstrated an output power of 10.3mWcm^{-2} ; synergistically, the output was enhanced and observed to be larger than the effect of individual components. The role of conducting polymers in enhancing power has been attributed to the high electronic and ionic transport properties as a mediator between the catalyst and the current collector. Since the conducting polymers form charge transfer salt structures in the oxidized state, it can also act as cation-exchange membranes.

キーワード ; バイオ燃料電池、アスコルビン酸、ナノカーボン、SWCNT、導電性高分子、複合膜、アノード触媒、出力特性

Keywords ; Biofuel Cells, Ascorbic Acid, Nano Carbon, SWCNT, Conducting Polymer, Composite Film, Anode Catalyst, Output Characteristic

1. はじめに

産業や生活を維持するエネルギー源として、石油や石炭などの化石燃料は車や船などの内燃機関や火力発電に用いられてきた。その結果、二酸化炭素を排出し、地球温暖化による気候変動を引き起こしてきた。環境保全の観点から代替エネルギーが求められ、原子力発電は低コストで環境負荷が少ないと開発が推進されてきた。しかし、不測の天災によって炉心溶融が起こり甚大な環境破壊をもたらした。これらの埋蔵資源は有限であることから、持続的で再生が可能なエネルギーとして、太陽光、風力、地熱など自然エネルギーの開発が進められている。更に、間接的な太陽光エネルギーとしてバイオマスが注目されている。

バイオマスとは生物由来の資源で、植物が光合成によって蓄積してきた草木、穀物、果実および生き物と排泄物も含まれる。化石燃料も大半がバイオマスであるが、変な理由で除外されている。これらは生物が20億年に亘って進化してきた過程で獲得してきた産物で、セルロース、デンプン、糖質やアルコールなどの炭水化物およびタンパク質やアミノ酸等である。一方、人工的に太陽光を使ってバイオマスを合成、即ち、二酸化炭素を還元(reduction of carbon dioxide)してグルコースやアルコールなどを作る¹⁾、あるいは水を分解(water splitting)して水素を発生させる²⁾ことなどは、先端技術としてやっと研究の緒に就いたばかりである。

どのような方法でバイオマスのエネルギーを利用するかが技術の知恵である。燃焼させてその熱エネルギーによる発電は簡単であるが、二酸化炭素を発生し、大半のエネルギーを熱として散逸し効率が悪いだけでなく前近代的である。一方、電気化学的あるいはバイオなプロセスで燃料を酸化させ電気エネルギーとして直接取り出す燃料電池は、クリーンなエネルギー変換装置として賢い方法である。

バイオマスを燃料とする電池は総称してバイオ燃料電池(Biofuel cell)と呼ばれ、その中でプロセスを特定する場合は微生物電池(Microbial cell)および酵素電池(Enzymatic cell)などの名称が使われている。即ち、水素を燃料とする電池を水素燃料電池と呼ぶように、微生物や酵素を燃料としないことから、バイオ燃料電池は明確な定義である³⁾。

バイオマスの中で草木や堆肥は最も多く存在しているが、今の技術でこれを燃料として電池に利用できるのは微生物電池のみである。しかし、反応が

遅いので大電力を取り出すことは難しい³⁾。非生物の触媒を用いて、セルロースやデンプンを燃料とする研究⁴⁾もなされているが、実用化はまだ先である。グルコースやアルコール^{5,6)}の燃料電池は、酵素燃料電池を始め、既に商品化されているが⁷⁾、まだ、教材レベルである。しかし、将来エネルギーの多様化は必要で、色々な原理に基づくバイオ燃料電池の開発は続けて行かなければならない。

ここでは微生物や酵素を用いないバイオ燃料電池について述べる。その基本構造を Fig.1 に示す⁸⁾。燃料極(アノード)と酸素極(カソード)、それらを隔てるポリマー電解質、および電気エネルギーを取り出す外部回路からなる。アノードおよびカソードには高い触媒活性を持つ貴金属あるいは炭素微粒子(Nano carbon)など非生物の触媒が用いられる。またアノードとカソードを隔離するセパレータとしてイオン選択透過性のポリマー電解質も不可欠である。一方、微生物や酵素燃料電池では、バイオ燃料に対して選択性が高いので、ポリマー電解質やセパレータも不要な場合がある。

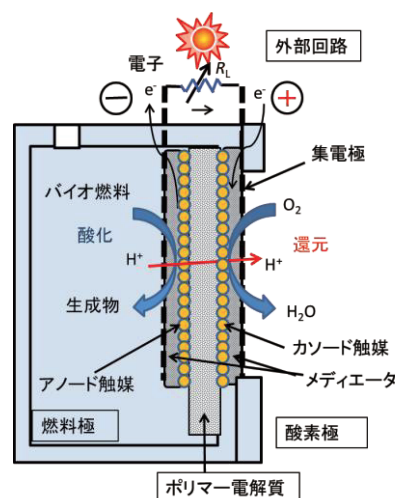


Fig.1 Schematics of biofuel cell.

バイオ燃料として L-アスコルビン酸(AsA)、別名ビタミン C を用いた^{7,8)}。これは、自身が容易に酸化することから周りにある物質を酸化から守る酸化防止剤として利用されている。AsA 燃料電池では、触媒の比表面積によって触媒活性が決まる特異な性質が知られている^{5,9)}。カーボン(炭素材料)はダイヤモンドを始め、グラファイト、カーボンファイバーなど古くから知られているものから、フラ

ーレン、ナノチューブ、グラフェンなどの最近ノーベル賞の対象となった電子材料もある。特に、Fig.2(a), (b), (c)に示すナノカーボンの比表面積は極めて大きい。また、Fig.2(d)の導電性高分子（ポリアセチレン）はポリマーでありながら金属並みの高い導電性¹⁰⁾を示す材料で、これも2000年にノーベル化学賞の対象となった。炭素はフラーレンのように0次元からポリアセチレンの1次元、ナノチューブの1.5次元、グラフェンやグラファイトの2次元、ダイヤモンドの3次元まで多様な構造をとる。更に、ナノカーボンの表面を覆う弱く束縛された π 電子は活性で、さまざまな分子と相互作用を起こし易いなど、多様な特性を示すことからいろいろな電子デバイスに応用されている^{8,10)}。SWCNTは非常に比表面積が大きいことから、燃料電池の触媒として興味を持たれている。しかし、殆どの燃料に対して触媒活性を示さないのが、白金や酵素を担持して触媒活性を高める研究が多くなされている。

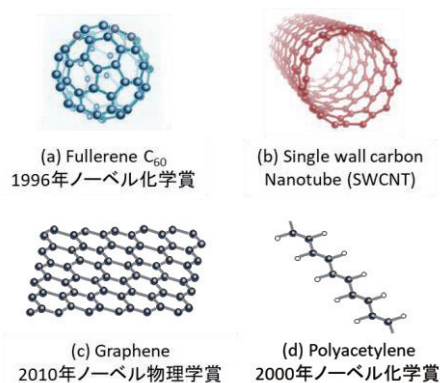


Fig.2 Structures of nano carbons, (a) Fullerene, (b) Single wall carbon nanotube (SWCNT), (c) Graphene and conducting polymer (d) Polyacetylene.

本稿では、色々なナノカーボンおよび導電性高分子との複合膜をアノード触媒に用いた燃料電池の出力特性を比較した結果についてまとめた。複合膜を用いる意義は、それぞれの材料を別々に用いるより高い $1+1 < 2$ の相乗効果を探るためである。また、ポリマー電解質の代わりに、セロファンや透析膜、フィルター紙を用いて出力特性を調べた。その結果、新しい知見としてポリマー電解質の代わりに紙を用いても発電することを見出し、導電性高分子がメディエータだけでなくカチオン透過膜の役割をするメカニズムについて考察した。

2. バイオ燃料電池の構造と評価方法

バイオ燃料電池 (cell) の原理および構造については、前の報告^{8,9)}で詳述しているので詳細は省略する。ここではセル構造で改良した点について述べる。Fig.1に示すように燃料を貯め置く構造 (passive type) では、特性を評価する上では問題ないが、長時間運転では燃料が消費され反応生成物が増加するので出力が低下する。今回、Fig.3の構造図とFig.4の写真に示すように燃料注入口 (Fuel inlet) を付け、燃料は0.5M AsA水溶液を外付けのタンクからポンプにより循環する構造 (Active type) とした。燃料の流量が多くなると出力は増加するが、約2mL/minの流量でほぼ飽和し、循環しない場合の約5倍に増加した⁹⁾。酸素の供給もエアポンプで大気を吹き付ける構造にした。大気は湿度に変化があるので、水をバブリングして相対湿度>95%として用いた。送風に対して出力はあまり影響を受けず、100mL/minの風量でも出力は約5%増加するのみであった。つまり、気体 (酸素ガス) の拡散は液体の拡散に比べ非常に大きいことが判る。

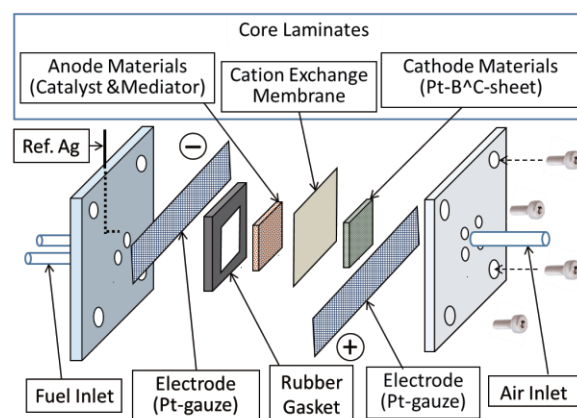


Fig.3 Structure of active biofuel cell.

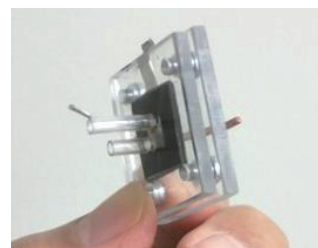


Fig.4 Photograph of the cell.

2.1 材料

メディエータあるいは拡散層となるカーボンシート(C-sheet)は TORAY INDUSTRIES INC. の TGP-H-060 (厚さ 0.19mm) を用いた。カーボン微粉末として、Vulcan XC-72 を Moubic Inc. から購入した。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)^{11,12)}は Fig.5 に示すシート状で 産業総合研究所から提供を受けた。シートの重量は約 1mgcm^{-2} で厚さは数 μm 、更に薄く剥がすことができ、また、鋏で所望の大きさに切り出すことができる。グラフェン(単体の大きさ幅 $5\mu\text{m}$ 厚さ 3nm) およびフラーレン (C_{60}) は Tokyo Kasey Ltd. Inc. から購入し、白金黒触媒、Pt-B (High Spec.1000) は Johnson Matthey Fuel Cells から購入した。Poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT*PSS)の 1.12%エマルジョン水溶液は山梨大学から提供を受けた。カチオン交換膜 (Cation Exchange Membrane; Nafion[®]N117)は Chemours Japan から購入した。セロファン(PT-50)は Futamura Chemical Co, Ltd より試供された。



Fig.5 Photograph of SWCNT sheet.

2.2 触媒材料の作製

Fig.3 のアノード触媒(Anode Materials)として、ナノカーボンの単体および導電性高分子との複合膜を用いた。例えば、PEDOT*PSS と SWCNT の複合膜を PEDOT*PSS@SWCNT (*および@はそれぞれ電荷移動塩および複合体の意味) と表記する。その作製方法は、まず SWCNT シートをピンセットで剥離し、幅 2.5cm 長さ 4cm の短冊に切り出しスライドガラス上に広げた。次に、PEDOT*PSS を 1mL と dimethyl sulfoxide (DMSO) 0.05mL をメノウ乳鉢で混合し、その溶液を SWCNT 上に展開し、よく馴染ませて乾かした。SWCNT は切り出す場所によって 20%ほど触媒能が異なるので、一連の測定には同じバッチから触媒を作製した。Vulcan XC-72、グラフ

エン および C_{60} は、それぞれ 30~50mg を PEDOT*PSS と DMSO との溶液 1~2mL と乳鉢で混合し、スライドガラス上に展開し、乾燥してアノード触媒とした。1mL の PEDOT*PSS を 10cm^2 に展開すると、約 1mgcm^{-2} のフィルムが得られた。これらの触媒フィルムの電導度 $\sigma(\text{Scm}^{-1})$ を 4端子法で測定した⁹⁾。

ポリアニリン(PANi)は化学的な酸化重合と電気化学的な電解重合法により作製した。酸化重合では、1M 塩酸と 0.1M アニリン水溶液と 1M 塩酸の 0.3M ペルオキソ二硫酸アンモニウム溶液を混合することによってエメラルディンサルト(ES)ペーストを重合した。ES を 1M アンモニア水溶液に投入することによりエメラルディンベース(EB)を得た¹³⁾。よく乾燥した EB を N-メチルピロリドン(NMP)に 0.03~4wt%の割合で溶かし、SWCNT のシート上に展開した。乾燥させた後、1M 塩酸に数秒間浸漬して PANi*HCl@SWCNT の自立フィルムを作製した。

電解重合法では、SWCNT シート上に PANi フィルムを電解重合した¹⁴⁾。例えば、 $1 \times 2.5\text{cm}^2$ の SWCNT シートを 0.2M HNO_3 /0.1M アニリン水溶液に漬け、定電流 $50\mu\text{A}$ で 1 時間電解重合を行い、PANi* $\text{NO}_3(\text{ED})$ @SWCNT の電解重合複合膜を作製した。同様にドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) を用いて PANi*DBS(ED)@SWCNT を作製した。更に、ポリピロール(PPy)¹⁵⁾ はピロールと HBF_4 あるいは DBS の電解重合液に SWCNT シートを浸漬し、PPy* $\text{BF}_4(\text{ED})$ @SWCNT と PPy*DBS(ED)@SWCNT を電解重合した。

カソード触媒(Cathode materials)は Pt-B を C-sheet に 3mgcm^{-2} 塗布しカチオン交換膜に積層した。カチオン交換膜(Nafion[®]N117)の他にセロファン、透析膜あるいはフィルターペーパー(Whatman No.1)も用いた。触媒の面積は $5 \times 5\text{mm}^2$ 、カチオン交換膜の面積は $15 \times 15\text{mm}^2$ とした。

3 結果と考察、セルの出力特性

セルの発電特性は Fig.6 に示す回路を用いた^{8,9)}。セルの内部は簡単のため、起電力 E_0 (V) の電池と内部抵抗 r (Ω)からなると仮定した。セルを負荷抵抗(R_L)に接続し、ロータリースイッチで R_L を ∞ 、 $20\text{k} \sim 0\Omega$ まで変化させ、セル電圧 E_{cell} (V)と電流測定用直列抵抗 R_0 の電圧 E_{cur} を測定した。外部回路に流れる電流 $i(\text{Acm}^{-2})$ は $i = E_{\text{cur}}/R_0$ より求めた。

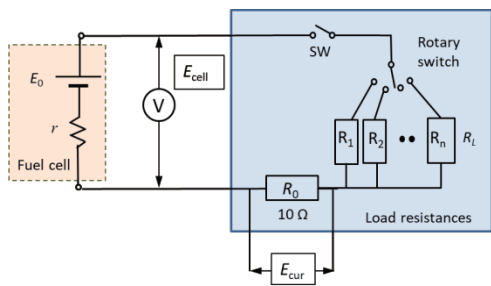


Fig.6 Electrical circuit to measure characteristics of fuel cells.

出力特性の典型的な例として Fig.7 を示す。これは SWCNT@PEDOT*PSS をアノード触媒、ポリマー電解質としてセロファンを用いた出力特性である。通常、このような綺麗な出力特性は得られない。

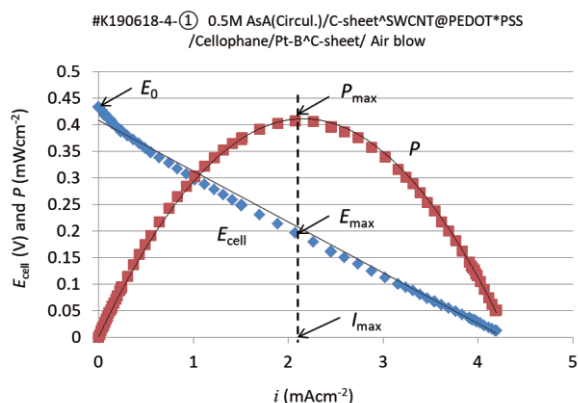


Fig.7 Typical output characteristics of fuel cells.

セル電圧 E_{cell} は、スイッチ(SW)がオフのとき $E_{cell} = E_0$ で、 R_L を減少させていくと電流は増加し、 E_0 から内部抵抗による電位差分が(1)式に従って直線的に減少する。出力密度 P (Wcm^{-2}) は、 $i \times E_{cell}$ から、電流 i (Acm^{-2}) に対して、上に凸の2次関数として (2) 式で与えられる。 $R_L = r$ のとき出力は最大になるが、電圧は起電力の半分、更に、エネルギーの半分が電池内部で熱となって消費されるので、通常 $R_L > r$ の条件で電池を使用する。

$$E_{cell} = E_0 - ri \tag{1}$$

$$P = -ri^2 + E_0i \tag{2}$$

セルの特性は E_0 , P_{max} , E_{max} および I_{max} で評価した。Fig.7 の直線と2次曲線は、(1)式と(2)式に従っ

て求めた近似式で、それぞれ $E_{cell} = 0.41 - 0.096i$ 、 $P = -0.088i^2 + 0.38i$ である。電流密度 i ($mAcmm^{-2}$) および出力密度 P ($mWcm^{-2}$) としているので、これらの係数から起電力 $E_0 \cong 0.4$ V、内部抵抗 $r \cong 90 \Omega$ が得られる。近似式から得られるパラメータは、分極などによって実験値と異なるので、出力特性の評価は測定値を用いた。図中のタイトルで /C-sheet^SWCNT@PEDOT*PSS/は、/アノードの触媒材料/、^はその内部での積層を意味する。

燃料電池の特性、即ち、実験で得られる E_{cell} , i は同じ材料で作製してもバラつきが生ずる。 E_0 は殆ど変わらないが、 P_{max} は2倍近い違いが出る場合がある。これは、触媒の量、塗り斑、圧力加減などの原因による。電極材料は、ほぼすべての組み合わせで最低2個のセルを作製し、測定値の P_{max} の差が20%以内の場合、大きい値をデータとした。経験的あるいは高い出力を期待して電極材料を調合し、結果が予想通りにならない場合は、調合の割合を変え、再度実験して期待通りになればそれをデータとして用いた。期待通りにならない場合は、事実としてその原因を考察した。

3.1 さまざまなナノカーボンとそれらの PEDOT*PSS との複合膜

PEDOT*PSS@SWCNT をアノード触媒に用いた 0.5M AsA の燃料電池の出力特性を Fig.8 に示す。このアノード触媒が、最も高い出力を示した。しかし、 $I_{max} > 60mAcmm^{-2}$ で出力 P が下方に折り返す破壊の特性を示した。これは電流の増加に燃料あるいは酸素の供給が追従しないことから起こる。Fig.7 では出力がセパレータの cellophane で律速されているため、出力特性の破壊は起こっていない。

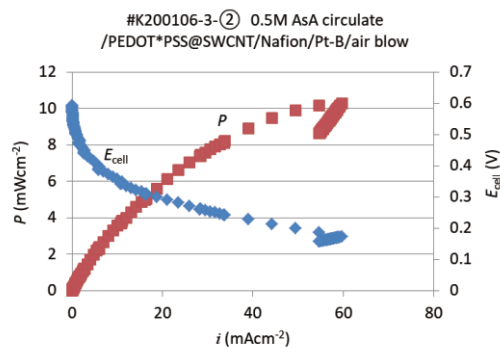


Fig.8 Output characteristics of 0.5M AsA fuel cell with SWCNT@PEDOT*PSS anode and Nafion for CEM.

色々なナノカーボンとそれらの PEDOT*PSS との複合膜をアノード触媒に用いた AsA 燃料電池の出力パラメータを Table 1 にまとめた⁹⁾。ナノカーボンの中で①SWCNT が最も大きい出力を示した。②～④のグラフェン、C₆₀、Vulcan 共に粉末状なので、C-Sheet と Nafion の間に挟む構造とした。これらのナノカーボンは、C-sheet 単体より高い出力が得られ、明らかにこれらに触媒効果があることが判る。標準的なアノード触媒としてよく用いられる⑤Pt-B も比較のため記載した⁹⁾。何れのセルも起電力 E₀ は 0.5～0.6 V であるが、セルの性能は E₀ ではなく、取り出せる出力 P あるいは電流、即ち、触媒での電気化学反応の速さで決まる。

Table 1 Summary of performances in 0.5M AsA fuel cells for various nano carbons and their composites with PEDOT*PSS, Nafion for CEM and Pt-B (3mgcm⁻²) for cathode. Anode (figure) was the amount of nano carbons in (mgcm⁻²).

Sample	Anode (mgcm ²)	E ₀ (V)	P _{max} (mWcm ⁻²)	E _{max} (V)	I _{max} (mAcm ⁻²)	σ (Scm ⁻¹)
①	SWCNT (0.5) alone	0.58	4.9	0.21	23	100
②	C-sheet*Graphene(5)	0.50	1.94	0.17	11.6	
③	C-sheet*C ₆₀ (5)	0.49	1.35	0.14	10.5	
④	C-sheet*Vulcan (3)	0.58	3.7	0.18	20	
⑤	C-sheet*Pt-B(3)	0.50	2.8	0.17	17	
⑥	C-sheet alone	0.50	0.59	0.20	2.9	1300
⑦	PEDOT*PSS(2) alone	0.57	5.5	0.15	36	450
⑧	SWCNT@PEDOT*PSS(1)	0.59	10.3	0.17	60	700
⑨	Graphene(5)@PEDOT*PSS(2)	0.55	4.1	0.2	21	330
⑩	C ₆₀ (5)@PEDOT*PSS(2)	0.58	2.4	0.16	15	0.2
⑪	C ₆₀ (2)@PEDOT*PSS(2)	0.57	6.1	0.16	39	150
⑫	C ₆₀ (0.5)@PEDOT*PSS(2)	0.55	5.5	0.14	39	170
⑬	Vulcan (3)@PEDOT*PSS(2)	0.56	5.9	0.15	35	
⑭	C-sheet@PEDOT*PSS(1)	0.55	4.0	0.14	28	

単独では PEDOT*PSS⑦が最も高い出力を示しているが、ナノカーボンとの複合膜によって相乗効果により、更に大きい出力が得られた。相乗効果のメカニズムについて、PEDOT*PSS が高い電子伝導性とイオン導電性を兼持つことから、メディエータとしての働きが強調されることによる⁹⁾。⑨～⑭のナノカーボンと PEDOT*PSS との複合膜による出力は、ナノカーボン単独より大きい、PEDOT*PSS 単独の出力が大きい、相乗効果の結果かどうか判らない。しかし、⑪と⑬を見ると、相乗効果が認められ、複合膜の作り方によっては大きい相乗効果が期待できる。

PEDOT*PSS が単独材料として最も大きい出力を示しており、その理由は以下のように考えられ

る。PEDOT*PSS はコロイドの水分散液として作られ、その大きさは扁平な楕円形で長軸が 4.8nm、短軸が 2.2nm と推定されている¹⁷⁾。DMSO を加えて乾燥するとコロイド内の PEDOT が結晶化して核を形成し、PSS が殻となるコアシェル構造を取ることが判っている。これらの事実から、PEDOT*PSS はナノカーボンに匹敵する表面積を持つナノ粒子の集合体で、しかも、イオン導電性を有する性質も相まって、高い触媒活性を持つと考えられる。

Table 2 にナノカーボンの BET (Brunauer–Emmett–Teller theory) 比表面積(Specific surface area; SSA)を示す。これはよく真空引きをして 77K に冷却した試料に N₂ ガスを吸着させて、その重量変化から比表面積を求める方法である¹⁶⁾。厳密には、これら文献の値と実際に用いたナノカーボンの SSA とは異なる。特に SWCNT は作製法によって、ナノチューブが束になって値に大きな開きができる¹⁸⁾。特に、C₆₀ と Graphene は参考資料として挙げた¹⁹⁻²¹⁾。Table 1 と 2 を比較すると、P_{max} と BET SSA は相関関係があると結論できる。しかし、SSA では C-sheet と SWCNT の間に約 3 桁の大きさの違いがあるが、P_{max} では一桁も変わらない。これは触媒反応が見かけの表面のごく近傍だけで起こっていることを示唆している。あるいは AsA の濃度と拡散に強く律速されていると思われる。実際、SWCNT などナノカーボンの量を多くしても、重量比に従う出力増加が見られなかった結果が説明できる。

Table 2 BET Specific surface area in various nano carbons.

Materials	SWCNT ¹⁸⁾	Vulcan XC-72	Pt-B	C-sheet	C ₆₀ ¹⁹⁾	Graphene ^{20,21)}
BET Specific surface area (m ² g ⁻¹)	878 - 2,200	260	20-30	0.9	310-350	260 - 2,600

3.2 出力の燃料濃度依存性

Fig.9 に SWCNT@PEDOT*PSS をアノード触媒に用いたセルの出力パラメータの AsA 濃度依存性を示す。0.001M の低濃度から約 0.5M まで 0.67 乗に比例して P_{max} は増加し、0.5M 以上では飽和する傾向が得られた⁹⁾。E₀ は、AsA の極低濃度を除いて、濃度に殆ど依存しない。これは内部抵抗が関与しない燃料と酸素の酸化還元電位で決まる要素による。

AsA 0.5M 以下の低濃度領域で、出力が濃度によって増加することは、当然のことながら、セルの出

力は燃料の濃度によって律速されていることなる。別の言い方をすれば、0.5M 以上の濃度で飽和傾向を示すのは、他の反応要素がセルの出力を律速していることを意味する。その反応要素の一つはカソードでの反応律速、即ち、触媒の活性量あるいは酸素濃度によると推定される。

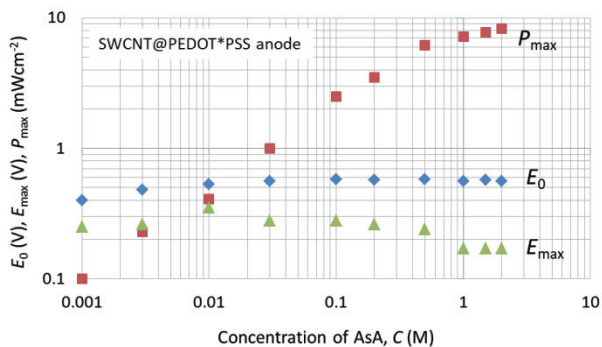


Fig. 9 Dependences of cell performances on the concentration of AsA fuel for SWCNT@PEDOT*PSS anode composite.

3.3 各種の導電性高分子と SWCNT との複合膜

Fig.10 に SWCNT 単独および PANi*DBS(ED)@SWCNT 複合膜をアノード触媒に用いたセルの出力特性を示す。PANi*DBS(ED)は SWCNT と複合膜にすることによって PEDOT*PSS と同様に高い相乗効果が得られた。

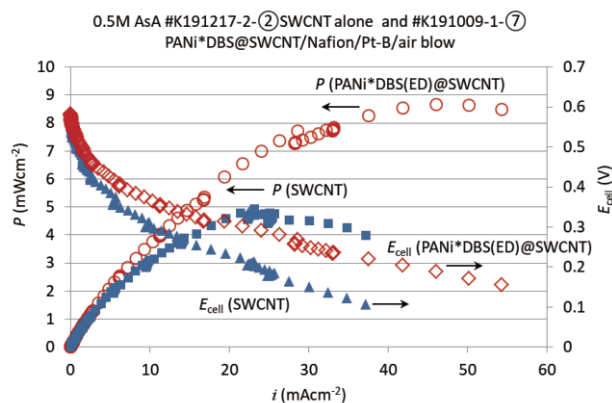


Fig.10 Output characteristics of AsA fuel cell using SWCNT and composite of PANi*DBS(ED)@SWCNT anode.

Table 3 に PANi および PPy と SWCNT の複合膜をアノード触媒に用いた AsA 燃料電池の出力パラ

メータをまとめた。PANi は EB で溶媒に溶ける数少ない導電性高分子なので、複合膜を作製するプロセスとして手軽に利用できる。②～⑦は NMP 溶液の濃度を変えて作製した PANi*HCl@SWCNT 複合膜によるセルの出力特性である。PANi の濃度が低い場合、 P_{max} が大きく相乗効果が見られるが、濃度が高くなると出力は低下する。これは PANi の濃度が高くなると、SWCNT が PANi に埋もれて活性が低下し、⑧PANi のパフォーマンスに近づくためと思われる。一方、⑨～⑪のグラフェン、C₆₀ および C-sheet との複合膜は、相乗効果が見られ、⑧PANi 単独より高いパフォーマンスを示すことが判った。これらの PANi 濃度は少し高めであるが、ナノカーボンの粉末との混合で成膜が難しいことが理由である。

PANi および PPy を SWCNT 表面に電解重合して得られる複合膜⑫～⑭は PEDOT*PSS と同程度の高いパフォーマンスが得られた。この方法は今後発展的に調べていく必要がある。PPy*DBS(ED)単独膜での P_{max} は Passive type で 0.1 mWcm²であることを考慮すると²²⁾、⑮PPy*DBS(ED)@SWCNT は大きい相乗効果が得られている。

Table 3 Summary of AsA fuel cell performances in various conducting polymers and SWCNT composites.

Sample	Anode (mgcm ⁻²)	E ₀ (V)	P _{max} (mWcm ⁻²)	E _{max} (V)	I _{max} (mAcm ⁻²)
①	SWCNT alone	0.56	3.8	0.19	20
②	PANi(0.03Wt%)*HCl@SWCNT	0.55	4.2	0.15	29
③	PANi(0.1Wt%)*HCl@SWCNT	0.53	4.3	0.16	27
④	PANi(0.3Wt%)*HCl@SWCNT	0.52	4.2	0.16	27
⑤	PANi(0.6Wt%)*HCl@SWCNT	0.56	1.7	0.18	9.4
⑥	PANi(1.1Wt%)*HCl@SWCNT	0.51	1.2	0.2	6.2
⑦	PANi(4.0Wt%)*HCl@SWCNT	0.51	1.2	0.19	6.1
⑧	PANi*HCl alone	0.50	0.60	0.20	3.0
⑨	Graphene(2)@PANi(2Wt%)*HCl	0.53	3.0	0.18	18
⑩	C ₆₀ (0.5)@PANi(0.5wt%)*HCl	0.52	3.8	0.14	28
⑪	C-sheet^PANi(0.5wt%)*HCl	0.51	3.7	0.13	30
⑫	PANi*NO ₃ (ED)@SWCNT	0.58	6.6	0.25	26
⑬	PANi*DBS(ED)@SWCNT	0.58	8.7	0.19	46
⑭	PPy*BF ₄ (ED)@SWCNT	0.59	7.9	0.28	29
⑮	PPy*DBS(ED)@SWCNT	0.54	3.2	0.13	24

3.4 セロファン、フィルター紙によるセパレータ

バイオ燃料電池ではポリマー電解質（セパレータ）として高価なイオン交換膜が用いられている。そのため、安価なセパレータとして使用できる素材やセル構造の開発も低廉化に効果的である。この点、燃料に対して選択性の高い微生物電池あるいは

酵素燃料電池は魅力ある。

Table 4 にセロファン、透析膜(Dialysis membrane) およびフィルター紙をセパレータに用いた AsA 燃料電池の出力特性を示す。この実験ではアノード触媒の大きさはセパレータと同じ大きさにした。何れも Nafion に比べ出力は小さいが、注目すべき値である。これらの材料は、天然素材由来のセルロースが主成分のフィルムで、生分解性があるためポリエチレンなど合成高分子に比べ環境負荷が小さい。特に、セロファンは水を透過するポアサイズ(pore size)を持つ半透膜の性質があるため、浸透圧の実験に用いられている。Table 4 の①～③に示すようにセロファンをセパレータに用いたセルのパフォーマンスはアノード触媒の活性に応じた出力が得られていることから、プロトン透過していることが判る。Table 4 ④～⑥の透析膜はセロファンと同じ素材で穴の大きさは透析の目的に合わせて作られている。パフォーマンスはセロファンより少し劣るが基本的には変わらない。

フィルター紙は Whatman#1 を用いた。規格ではポアサイズ $6\mu\text{m}$ で、イオンや分子は素通りできる大きさである。Table 4 の⑦SWCNT 単独、⑧ PEDOT*PSS 単独、それらの⑨,⑩複合膜と⑪積層膜、および⑫PPy*DBS(ED)@SWCNT においても 2mWcm^{-2} 以上の高いパフォーマンスを示している。更に⑬C-sheet^Pt-B でも出力が確認された。

Table 4 Performances of AsA fuel cells using cellophane, dialysis membrane and filter paper for the separator.

Sample	Anode (mgcm ⁻²)	Separator	E_0 (V)	P_{max} (mWcm ⁻²)	E_{max} (V)	I_{max} (mAcm ⁻²)
①	SWCNT	Cellophane	0.50	0.88	0.24	3.7
②	PEDOT*PSS(2) alone	Cellophane	0.48	1.1	0.20	5.8
③	PEDOT*PSS(1)@SWCNT	Cellophane	0.48	1.8	0.19	9.6
④	SWCNT alone	Dialysis	0.49	0.66	0.21	3.2
⑤	PEDOT*PSS(2) alone	Dialysis	0.49	0.99	0.26	3.8
⑥	PEDOT*PSS(1)@SWCNT	Dialysis	0.47	1.2	0.20	6.2
⑦	SWCNT alone	Filter Paper	0.40	2.2	0.17	13
⑧	PEDOT*PSS(2) alone	Filter Paper	0.42	2.9	0.16	18
⑨	PEDOT*PSS(1)@SWCNT	Filter Paper	0.44	2.4	0.15	17
⑩	PEDOT*PSS(1)@SWCNT / PEDOT*PSS(2)	Filter Paper	0.43	2.4	0.16	15
⑪	SWCNT/PEDOT*PSS	Filter Paper	0.43	2.7	0.16	17
⑫	PPy*DBS(ED)@SWCNT	Filter Paper	0.37	2.6	0.16	16
⑬	C-sheet^Pt-B(3)	Filter Paper	0.33	0.39	0.16	2.4

クロスオーバーは燃料がセパレータを透過してカソード側に移動、あるいは酸素がアノード側に透過することを言い、燃料電池の出力を損なう原因

となる。セロファンは塩に対して透過性は小さいが、水溶液の AsA は透過性が高いことが最近の研究で明らかになっている²³⁾。従って、低い E_0 と P_{max} は、AsA のクロスオーバーによるものと思われる。酸素のクロスオーバーも考えられるが、カソード触媒に SWCNT および PEDOT*PSS@SWCNT を用いても、触媒活性が見られなかったことから、SWCNT は酸素に対して触媒活性を示さない選択性があると推測できる。

以上のことを考慮すると、セロファンやフィルター紙がセパレータとして働くメカニズムとして、次のことが考えられる。PEDOT*PSS は Fig.11 (a) に示すように、PEDOT⁺のポリカチオンと PSS⁻のポリアニオンがイオン結合した状態と、下側の -SO₃⁻ H⁺ の構造は、Fig.11 (b) の Nafion と同じ電荷構造である。従って、PEDOT*PSS はプロトン伝導体として働く。また、PANi*DBS および PPy*DBS も一部還元されても PEDOT*PSS と同じ電荷構造を取ることができる。一方、NO₃⁻ あるいは BF₄⁻ は、PSS や DBS に比べ小さいが、H⁺ や Na⁺ に比べ大きいので、何れにしても導電性高分子はカチオン透過性を示す媒質になると考えられる。

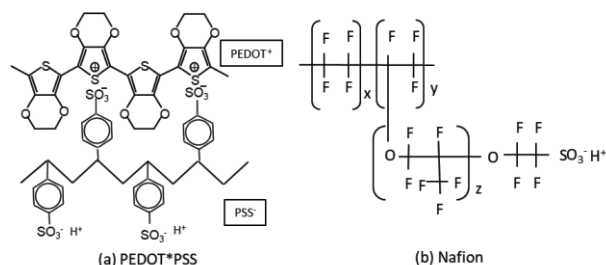


Fig.11 Ionic structures of (a) PEDOT*PSS and (b) Nafion.

一方、SWCNT 単独でも高い出力が得られている事実(C-sheet^Pt-B でも僅か)には、別のメカニズムを考えなければならない。これには、かなり強引なモデルであるが、例えば、AsA に対して SWCNT、PEDOT*PSS や Pt-B が高い触媒活性を持つため、殆どの AsA はごく浅い触媒表面で酸化され、クロスオーバーする AsA は殆どないというアイデアである。

フィルター紙はアノードとカソード間の電子伝導を遮蔽するもので、AsA やイオンにはポアサイズから考えると、無いのと同然である。アノードおよびカソードの触媒が選択性の高い触媒活性を持

つ場合は、微生物電池や酵素電池、あるいはダニエル電池と同様にセパレータは必要ない。クロスオーバーが出力を低下させる原因は、酸素に対するアノード触媒と、燃料に対するカソード触媒の触媒活性が同程度に大きいためである。SWCNT および PEDOT*PSS の複合膜が酸素に対して触媒活性を示さないことから、アノード側にクロスオーバーする酸素は問題ない。しかし、カソード側の Pt-B が AsA に触媒活性を持っているので、この場合クロスオーバーは出力を阻害することになる。しかし、定性的な触媒活性だけでなく、定量的に反応速度を評価することによって説明できると思われる。

因みに、SWCNT および PEDOT*PSS@SWCNT の色々なバイオ燃料に対して触媒活性を調べたところ、AsA に対してのみ高い触媒活性を示すが、アルコール、グルコースなどの糖類、尿素および酸素に対して、殆ど触媒活性を示さないことが判った。大変興味深い事実である。

4. おわりに

最近電子材料として注目されているナノカーボンと導電性高分子をアノード触媒に用いたアスコルビン酸燃料電池の特性評価から、それらの触媒活性を調べ、貴金属を用いない安価な燃料電池の可能性を探ってきた。特に、カチオン交換膜の代替セパレータとしてセロファンやフィルター紙などによるセルのパフォーマンスは、その可能性を示すものとして注目される。

研究は、想定したシナリオを実証するために実験を行い、そのデータを解析して初期のシナリオに合うようフィードバックして組み立てる作業と考えている。そのシナリオが過去の経験からの想定であれば、イノベーションは起こらない。しかし、実験データに予想以外のものがあれば、新規なアイデアが生まれる。ところが予想して得られた実験データの中にも、深く精査すると矛盾や説明できない事実があることに気づくことがある。これらの事象を、いちいち検証することは大変な作業で、その価値があるかどうかとも判らない。その殆どが無駄な作業であるが、その中の何が重要であるかを見極めるのは大変難しい。長い時間を掛けても、アカデミックな立場から根底の原理を再度見直し理解することによって、画期的なブレークスルーができると思っている。

技術論文に哲学的なコメントは場違いかも知れ

ないが、学生にはスポーツ、楽器の演奏、工芸、熟練工、さらに漁業や農業に至っても、その道を究めるには長い間の努力が必要で、その結果、獲得してきたセンスと技術があり、それが人生の面白みであると話している。陶芸家が一個の国宝級の茶碗を十分に引き上げたとしても、それまで培った感性と技術によるもので、作陶している間にできたものではない。

謝辞

PEDPT*PSS は山梨大学奥崎秀典より、SWCNT は産総研の斎藤毅より提供して頂いた。本研究の一部は科研費(16K06280)の補助によることを付記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, "Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous suspension of semiconductor powders", *Nature*, Vol.277 (1979) pp. 637-638.
- 2) 正岡重行、「水を酸化して酸素を作る金属錯体触媒」*分子研レターズ*, Vol. 74, <https://www.ims.ac.jp/public/vanguard/research-74.html>.
- 3) 柿菌俊英、「バイオ燃料電池-有機性廃棄物・廃水を電力資源化する-」、*高温学会誌*, 35 巻、第 5 号 (2009) pp.263-268.
- 4) T. Hibino, K. Kobayashi, M. Ito, Q. Ma, M. Nagao, M. Fukui, S. Teranishi, "Efficient Hydrogen Production by Direct Electrolysis of Waste Biomass at Intermediate Temperatures" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol.6, No.7 (2018) pp.9360-9368.
- 5) N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, "Research and Development on Direct Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Japanese Petroleum Institute*, Vol.54, (2011) pp.237-246. (PEFC, AsA glucose ethanol)
- 6) 藤原直子、「バイオマス由来燃料の固体高分子型燃料電池への応用」、*太陽エネルギー*, Vol.41, No.4 (2015) pp.9-15.
- 7) H. Sakai, T. Nakagawa, Y. Tokita, T. Hatazawa, T. Ikeda, S. Tsujimura and K. Kano, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 133. (Sony Glucose fuel cell)
- 8) K. Kaneto, M. Nishikawa, S. Uto, "Fabrication and Output Characteristics in Biofuel Cells using Catalytic Conducting Polymers", *Memoirs of Osaka Institute of Technology*, Vol.62, No.2 (2017)

- pp.13-24.
- 9) K. Kaneto, M. Nishikawa, S. Uto, "Characteristics of Ascorbic Acid Fuel Cells Using SWCNT and PEDOT*PSS Composite Anodes", *Chem. Lett.*, Vol.48, (2019) pp.1533-1536.
 - 10) 小野田光宣、金藤敬一、大澤利幸、吉野勝美「有機イオントロニクス」森北出版 (2016).
 - 11) T. Saito, S. Ohshima, T. Okagaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima, "Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis" *J. Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.8, (2008) pp. 6153-6157.
 - 12) T. Saito, S. Ohmori, B. Shukla, M. Yumura, and S. Iijima, "A Novel Method for Characterizing the Diameter of Single-Wall Carbon Nanotubes by Optical Absorption Spectra", *Appl. Phys. Express*, Vol.2 (2009) 095006.
 - 13) K. Kaneto, H. Takahashi, F. Hata and S. Uto, "Relationship between Elasticity and Contraction Force in Conducting Polymer; Polyaniline Softactuator", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Vol.43, No.2 (2018) pp.61-64.
 - 14) K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min and A.G. MacDiarmid, "Artificial muscle: Electromechanical actuators using polyaniline films", *Synth. Metals*, Vol.71 (1995) pp. 2211-2212.
 - 15) K. Kaneto, F. Hata. S. Uto, "Structure and size of ions electrochemically doped in conducting polymer", *J. Micromech. Microeng.* **2018**, *28*, 054003.
 - 16) [https://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory]
 - 17) 奥崎秀典、「PEDOT*PSS の階層構造と電気伝導度向上のメカニズム」 *応用物理*、第 83 巻、第 10 号 (2014) pp.834- 838.
 - 18) Y. Morimoto, M. Hirohashi, M. Horie, A. Ogami, T. Oyabu, T. Myojo, M. Hashiba, Y. Mizoguchi, T. Kambara, B.W. Lee, E. Kuroda, K. Yamamoto, N. Kobayashi, S. Endoh, K. Uchida, T. Nakazato, K. Fujita, J. Nakanishi, I. Tanaka, "Pulmonary Toxicity of Well-dispersed Single-wall Carbon Nanotubes Following Intratracheal Instillation" *J. Nano Research*, Vols.18-19 (2012) pp.9-25.
 - 19) S. Uchikawa, A. Kawasaki, N. Hoshino, T. Takeda, S.-I Noro, K. Takahashi, T. Nakamura, N. Sato, K. Kokubo, H. Sakurai, T. Akutagawa, "Dielectric and Sorption Responses of Hydrogen-Bonding Network of Amorphous C₆₀(OH)₁₂ and C₆₀(OH)₃₆", *J. Physical Chem. C*, Vol. 123, 38 (2019) pp. 23545-23553.
 - 20) Y. Zhang, G. Mo, X. Li, W. Zhang, J. Zhang, J. Ye, X. Huang C. Yu, "A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.196, Issue 13 (2011) pp.5402-5407.
 - 21) A. Iakunkov, V. Skrypnichuk, A. Nordenström, E.A. Shilayeva, M. Korobov, M. Prodana, M. Enachescu, S.H. Larsson, A. Vtalyzin, "Activated graphene as a material for supercapacitor electrodes: Effects of surface area, pore size distribution and hydrophilicity", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 21, Issue 32 (2019) pp.17901-1791.
 - 22) Keiichi Kaneto, Mao Nishikawa, and Sadahito Uto, "Characterization of Catalytic Conducting Polymer Electrodes in Biofuel Devices" *MRS Advances*, Vol.3, Issue 22 (2018) pp.1235-1241.
 - 23) K. Kaneto and S Uto, "A new method to evaluate oxygen permeability and biofuel diffusion in barrier films using fuel cells" *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, 45 [4] (2020) 131-134.