

電解による脱酸素装置の作製と湿度調整

金藤敬一*・山下絵理香・¹佐々誠彦・宇戸禎仁

工学部 生命工学科、¹電気電子システム工学科
(2020年11月24日受理)

Fabrication of Electrolytic Deoxygenation Devices and Humidity Control

by

Keiichi KANETO, Erika YAMASHITA, ¹Shigehiko SASA, and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, ¹Department of Electrical and Electronic Systems Engineering,
Faculty of Engineering

(Manuscript received November 24, 2020)

Electrolytic deoxygenation devices (cells), which remove oxygen from a closed air container and release it to the outside, are fabricated. This idea is based on the combination of cathode reaction of a hydrogen fuel cell (removal of O₂) and an anode reaction in water electrolysis (generation of O₂). The devices are characterized by monitoring the electrolysis current, O₂ and H₂ contents, and humidity in the air container as a function of electrolysis voltage. The humidity is successfully controlled by connecting two cells with anion and cation exchange membranes in series (tandem structure). In this system, the moisture generated in the device with a cation exchange membrane is consumed by the cell containing an anion exchange membrane, resulting in humidity equilibration. The humidity can also be regulated by the electrolysis of water vapor in the cell containing an anion exchange membrane using alkaline electrolytes. The rate of deoxygenation is 25mL/h of oxygen with an electrode area of 7.2 cm². The performances of the devices employing various electrode materials such as SiC, single wall carbon nanotubes (SWCNT) and conducting polymers are evaluated and compared with those of the conventional carbon and Pt-black catalysts. Prototype devices are fabricated for the long-term preservation of fresh foods, optical devices, artworks and crafts to protect these from putrescence, mold, and oxidative degradation.

キーワード ; 脱酸素装置、燃料電池、水の電気分解、湿度調整、単層カーボンナノチューブ、SiC

Keyword ; Deoxygenation device, Fuel cell, Water splitting, Humidity control, SWCNT, SiC,

1. はじめに

1.1 背景

食物の栽培と保存は人類の歴史の中で最も古くから発達してきた技術である。乾燥、塩漬け、発酵は腐敗を抑える保存方法として、古今東西で広く用いられてきた。今日では腐敗を防止するため、容易に酸素を取り除く（脱酸素）ことができるようになり長期保存が可能になった。脱酸素は、食品だけでなく薬、美術工芸品などの保存、更に半導体、有機 EL、太陽電池などの劣化防止には欠かせない。他に、水に溶存する酸素の脱酸素はボイラーや水道管の腐食防止などのメンテナンスには重要である。

これまで脱酸素による長期保存の方法として、窒素置換や真空脱気、あるいは脱酸素剤と共にバリア性フィルムに封入する方法が用いられてきた。冷凍・冷蔵と脱酸素を併用することによって更に長期保存が可能になり、物流のグローバル化に対応できるようになった。しかし、バリア性フィルムでも僅かに酸素を透過するため、長期的には脱酸素の効果はなくなり賞味期限も限られる。また、生鮮食品は封を切れば、元のように脱酸素して再パックすることは難しい。家庭でも日常的に使える脱酸素装置は必要である。ここで紹介する電解式脱酸素装置は水の電気分解と燃料電池の原理を融合した方式で、40年以上前から数多くの論文¹⁻⁴⁾あるいは特許⁵⁻⁷⁾が出願されており、特に真新しいものではない。原理はシンプルであるが、商品化した脱酸素装置はなさそうである。その理由と解決策を考えることとした。

この研究ノートは、卒業研究（あるいは修士論文でも可）に電解式脱酸素装置を作製する学生の指導書を意図してまとめた。従って、学生や専門外の方にとって理解しがたいところが多くあると思われるので、多少、冗長になるができるだけ丁寧にその背景も述べた。学生実験は指導書も装置もほぼ完璧に準備されているので、その通りに実験すれば、結果に大きな間違いはない。結果が予想と違えば、やり方を間違えたためで、先生に指導してもらえば問題は解決する。

一方、研究は予想通りいかないのが常で、工夫して問題を解決しても、また、別の問題が起こる場合が多々ある。根気強く初志貫徹することによって、鵜呑みにしていた事柄が間違っていて、改めて目からウロコの新発見につながることもある。楽器が上手に弾けるようになるのと同じように、実験も失敗

することにめげず繰り返すことによって上達する。

本稿では、プロトタイプの脱酸素装置の作製を目指し、問題が起これば工夫して改良していく過程を、気楽に読み通して頂ければと思っている。これまで主に基礎研究に携わってきたので、下流と言われる商品化を目指した開発は初めての試みで、それなりにワクワクするところがあった。

1.2 電気化学の歴史

電気は照明から情報通信、交通、生活のエネルギー源として現在の生活に深く浸透し不可欠となっている。特に電池はポータブル機器の電源として重要である。昨年、リチウムイオン電池の開発者として吉野彰氏がノーベル賞を受賞した。最も古くから知られていた電池が、ノーベル賞の対象となったのは、省エネの時代背景により、画期的な製品を生み出したことがその理由である。

電池の歴史は非常に古く、紀元前 250 年頃にバグダッド電池が造られたと言われている⁸⁾。真意は不明であるが葡萄酒を電解液として金メッキ用の電源に使われたという。本格的には 1800 年にボルタが電池を発明し、同年にカーライルとニコルソンが初めて水の電気分解に成功した。1801 年デービーが水素燃料電池の原理を発見し、1839 年グローブが発電に成功した。しかし、本格的な実用化は 1965 年アメリカがジェミニ宇宙船に搭載してからである。今では、燃料電池車 EV(Electric Vehicle)が市中を走っている。

核エネルギーは 1938 年アインシュタインの $E=mc^2$ の質量欠損とエネルギーの予測から、1942 年米国マンハッタン計画の 1945 年原爆投下、僅か 3 年で本物が完成した。その後、1951 年から原子力発電が始まった。しかし、極めて危険なエネルギーは避け、古くからあった安全な水素エネルギーに戻すべきと思う。水素をエネルギー媒体として利用する水素循環社会は CO₂ を排出しないクリーンエネルギーサイクルである。特に、太陽エネルギーによる水の電気分解は、酸素と水素のエネルギー再生装置の一つで、国家的事業として重点的に開発が進められている。核エネルギーは太陽の距離に置いて、それを使うのが賢い。

綿、セルロース、絹および毛などの天然繊維はアパレル素材として、食物と同様に古くから生活の必需品である。合成繊維は 1835 年にフランスのルノーがポリ塩化ビニルを実験室レベルで合成したとされ

ている。それから 100 年、本格的には 1938 年にアメリカでナイロンが合成された。これは絹に代わるパラシュート素材として開発された。また、ポリエチレンなど合成高分子が大量に作られるようになったのは、第二次世界大戦以降である。合成高分子は真空パックなどのバリアフィルムの素材として、食品の保存に欠かせない。犬猫サルにはできない、長い間に人類だけが獲得した知能と技術の蓄積の賜物である。この 2 百年間に発展させた素材や電気に関わる技術革新は驚嘆すべきである。

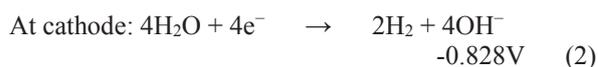
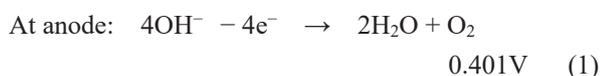
2. 水の電気化学

2.1 電気分解

水の電気分解は中学校の理科の実験で学ぶ誰でも知っている反応であるが、しかし、詳細になると大学レベルを遥かに超える難しい化学である。教科書には水は電気を通さないの、電離させるために水酸化ナトリウム(NaOH)を加えると、 Na^+ と OH^- イオンに電離して電気を通す電解液になると書いてある。この説明では、NaOH がなぜ水に溶けて電離するのか分からない。潮解性やイオンの水和、更に、電気分解には酸化と還元およびイオン化傾向などの知識が必要で、これらは高校以降に学ぶ内容である。

水の電気分解(Water splitting, electrolysis)は、Fig.1 に示すように、電源の正極(+)と負極(-)を容器に入れた電解液に浸した一対の電極に繋ぐ。電解容器側では+側は陽極、-側は陰極と呼ばれる。+極と-極の呼び名は、電池と電解で混乱を避けるために高校化学ではこのように区別されているが、根拠がないので混乱する。電解でも電池でも共通して、+極は酸化(anodic)反応、-極は還元(cathodic)反応が起こる。酸化反応は電子が抜き取られ、還元は電子が付与される反応と覚えておけば、混乱しない。別の見方をすれば、-イオン(anion)が向かって来る電極が anode、+イオン(cation)が向かって来る電極が cathode である。これは電気分解(電解)だけでなく、電池の内部でも変わらない。

水の電気分解において、アルカリ電解液のアノード(anode)とカソード(cathode)では、それぞれ(1)および(2)の反応が起こる。水素の標準酸化還元電位を 0V として⁹⁾、



ここで、電子(e^-)はアノードで抜き取られ、カソードに付与されることを示している。この反応式をよく見ると、カソードで水が還元されて H_2 と OH^- が生成し、 OH^- が電解液の中を anode 側へ移動し、そこで OH^- が酸化され、 O_2 と H_2O が生成されることを示している。

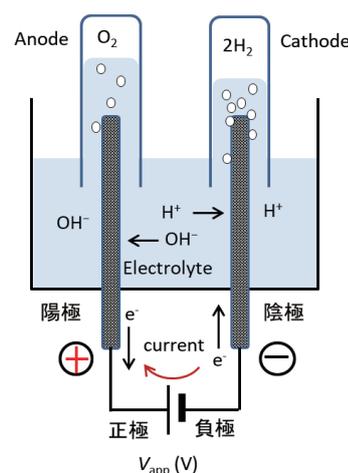


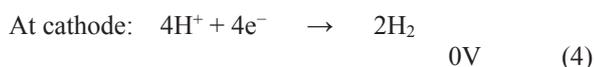
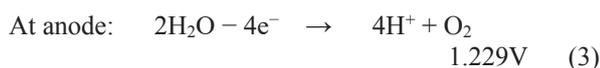
Fig.1 Water splitting (electrolysis)

Anode と cathode でどちらの反応が先に起こるかは鶏と卵の関係で、電気分解の目的からすればどうでもいいことである。しかし、化学反応のトリガーと持続の過程を考えれば、重要で簡単に片づけられない問題である。十分検証して正しい解を出すことによって、反応の効率を高め、省エネルギーの反応システムを構築することができる。この検証過程にサイエンスミステリーの醍醐味があり、下手なサスペンスドラマより面白い。

例えば、水の電気分解装置を準備して、電源スイッチを ON にすることを考えて見よう。ON にした瞬間から μs の間に、 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 H_3O^+ など様々なイオンや分子が、一斉に電界に引かれて移動を始める。動き易いイオンが先に電極に引き寄せられ、十分時間が経てば、定常状態に落ち着く。さて、どのイオンが動き易いかは、水和(イオンの周りに分極した水分子が囲む状態)の大きさや質量によって異なり、原子量の小さいイオンが動き易いとは限らない。実際は、原子量の小さいイオン程、核近傍の電界が強く水和半径は大きくなり、動きにくいことが判っている¹⁰⁾。また、イオンは先に引き寄せられても、電

子の授受が行わなければ、酸化還元によって O_2 あるいは H_2 のガスは発生しない。酸化還元は電子が電極からイオンに飛び移るので、近い方が速く反応する。実際、詳細は化学の他に熱力学、流体力学、量子力学などの知識がなければ解けない。このように深く考えれば未知の要素が多くあり、正しい結論に至ることは難しい。一つ一つを根気強く解き明かすことによって、新しい原理や機能が見つかる。

話を戻して酸性電解液では、



となり、anode では水が酸化されプロトン(H^+)と O_2 が生成される。 H^+ は cathode で還元され H_2 が生成される。結果的に全反応はアルカリおよび酸性電解液とも(5)のように、水が電気分解され酸素：水素が 1：2 の割合で生成される。この反応を引き起こすためには、最低 1.229V の電圧が必要である。電極界面で電位降下などが起こるため、実験ではガスの発生がよく判るように約 5V の高い電圧が架けられる。



ところで、化学反応は電子のやり取りによって起こり、それは全て酸化還元反応である。電気化学反応は、化学反応の一つであるが、電子とイオンの移動経路が分かれているのが特徴である。電気分解で注目すべきことは、外部の電源によって、強制的に電子の抜き取りと付与が行われて酸化と還元が起こり、電解液の中では電界によってイオンの移動方向が決定されることである。従って、電子の移動経路で電子の流れを制御すれば化学反応が制御できることになる。

Fig.1 の水の電気分解で、電圧を架け電流を流さなければ、電気分解は起こらない。これはごく当然であるが、小さい電圧では何も起こらない。何Vの電圧を架けると反応が起こるかは、イオン化傾向および電子親和力などの量子化学の問題で、近似を入れてやっとおおよその値が得られる。何を基準にしてどのくらいの電圧が大きいのか小さいのか、正しく答えられる学生は恐らくいないと思われる。

2.2 水素燃料電池

水素は可燃性の気体で、着火すれば爆発的に燃焼する。水素と酸素の直接的な酸化還元反応を、電子の経路とイオンの経路に分けて、電気化学反応により電気エネルギーとして取り出すことを着想したデービーは偉いと思う。その発想は、恐らく水の電気分解と逆の反応を起こさせることができ、エネルギーを取り出せると考えたと思われる。しかし、電気分解に用いる Fig.1 の構造から、その逆の反応をさせる水素燃料電池、Fig.2 の構造を想像することは難しい。その大きい相違点は、電極には白金などの触媒と、更に酸素極と水素極を隔てるイオン交換膜が不可欠である。酸化反応が起こる水素極と還元反応が起こる酸素極が一对になって、電子の授受が起こり、イオン化傾向の差による起電力が発生する。

イオン交換膜(Ion Exchange Membrane ; IEM)¹¹⁾には、cation のみを透過させるカチオン交換膜(CEM)と anion のみを選択的に透過させるアニオン交換膜(AEM)があり、違った反応が起こる。Fig.2 には CEM を用いた反応を示してある。水素が触媒により酸化されて H^+ が生成し、 H^+ は CEM を透過して酸素極へ移動する。電子は、外部回路を通り酸素極で H^+ と酸素を還元し、 H_2O を生成する。この反応過程を(6)と(7)式で示す。外部回路を通過する電子は電流として、負荷(Load)に電気エネルギーを発生させる。

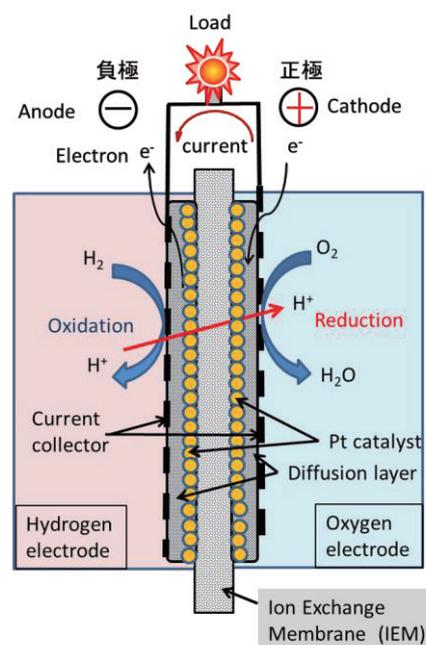
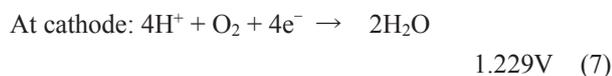
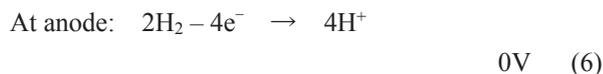
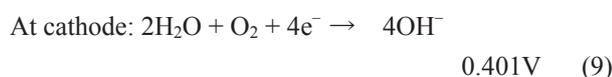
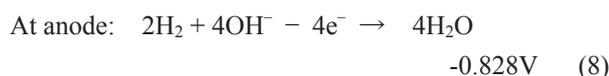


Fig.2 Hydrogen fuel cell

即ち、CEM を用いた反応は、



一方、AEM の場合は、



全反応は、



である。まずカソード側で $2\text{H}_2\text{O}$ と O_2 が還元され、生成された OH^- が AEM を透過してアノード側へ移動し水素を酸化して $2\text{H}_2\text{O}$ が生成される。何れの電解液でも起電力は最大 1.229V である。水の電気分解も水素燃料電池も H と O の二つの元素だけが関与する反応であるが、 H_2O の生成と消滅があり、詳細は複雑である。

燃料電池の動作で、ごく当たり前のことであるが、燃料もしくは酸素を供給しなければ発電が起こらないこと、および、負荷 (Load) が無ければ、燃料も酸素も消費しないことである。別の言い方をすれば、負荷の大きさによって燃料および酸素の消費量が自動的に制御されることである。

3. 電解式脱酸素装置

3.1 燃料電池による脱酸素

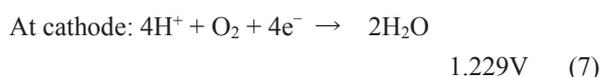
これまで、バイオ燃料電池を利用した脱酸素装置を作製し、密閉容器に入れた大気および溶存酸素水の脱酸素機能を調べ、水中発電の出力などについて報告してきた¹²⁾。この燃料電池は、アスコルビン酸 (AsA) を燃料として用いた。AsA は別名ビタミン C で、自身が酸化され易いため周りにあるものより

先に酸化するので酸化防止剤として用いられている。従って、触媒の実効表面積が大きい程活性が高く、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) の複合膜が最も高い発電能を示した¹³⁾。IEM には CEM の Nafion 膜、酸素極のカソード触媒として白金黒 (Pt-B) を用いた。

この燃料電池では、アノードで AsA が酸化され 2 個の H^+ を生成し、CEM を透過した H^+ はカソードで (7) 式の反応が起こり、大気中の酸素が取り込まれ H_2O が発生する。 H^+ の還元力は強く、大気中の酸素濃度は 0.2% 以下、水中の溶存酸素もほぼ完全に脱酸素する。グルコースあるいはメタノールの燃料電池では、燃料はアルカリ性水溶液の出力が大きく、その場合 AEM が用いられる。そのカソード反応は (9) 式で、脱酸素能を維持するには H_2O の供給も不可欠である。水の電気分解および水素燃料電池でも、 H_2O の果たす役割が大きいことに留意しておかなければならない。

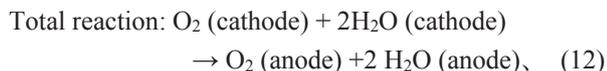
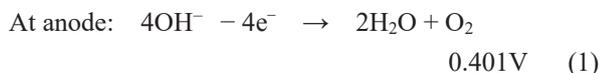
3.2 電解式脱酸素セルの反応

燃料電池のカソードによる脱酸素の駆動力は、燃料極の自発的な触媒能に依存するため限界がある。このカソード反応は外部電源により強制的に行うことができる。即ち、燃料電池のカソード反応により O_2 を取り込み、水を電気分解するアノード反応により O_2 を取り出すのである^{2,3)}。電気分解に酸性電解液 (CEM) を用いる系では、



この反応式をよく見ると、アノードで水が酸化され 4H^+ と O_2 が生成、 4H^+ は CEM を透過してカソードへ移動し、そこで O_2 を取り込んで還元して $2\text{H}_2\text{O}$ を生成する。つまり、 O_2 はカソードからアノードに、 $2\text{H}_2\text{O}$ はアノードからカソードに移動する。

一方、アルカリ電解液 (AEM) を用いる系では、



この場合、 O_2 も $2\text{H}_2\text{O}$ もカソードからアノードに移動する。更に、何れのIEMを用いても、カソードとアノードの電極電位は同じで、僅かな電圧で脱酸素反応が起こることを示している。特に興味深い点は、アルカリ電解液でも、CEMを用いると、(7)、(3)および(11)の酸性電解液を用いるのと同じ反応が起こることである²⁾。

水の電気分解では陽極と陰極の間にIEMなどのセパレータを必要としない。これは、外部から印加した電解によって電解液中のイオンはそれぞれの対向電極引き寄せられ、反応が選択されるためである。しかし、燃料電池では、燃料も酸素も中性で、それぞれ触媒に接することによって、イオンに変わるため、IEMによってイオンだけが透過できるようになっている。また、電子の移動経路とイオンの移動経路を分けて、IEMやセパレータはイオンを通すが、電子を通さないフィルムになっている。もし、IEMが電子を通せば、電子は外部回路を廻らずカソードに流れ直接化学反応が起こる。少しでもセパレータが電子を流すと、電池は自己放電により出力は低下する。

電解式脱酸素装置のセルはFig.3に示す構造で、基本的にはFig.2の燃料電池と同じである。例えば、アノード側に燃料を入れ、拡散層(Diffusion layer)とIEMの間に触媒を添加すれば、燃料電池になる。アノードには電解液としてアルカリ(NaOH)あるいは酸性(H_2SO_4)の水溶液を入れ、拡散層を兼ねた電極を集電極に密着させる。カソードは燃料電池と同様に触媒をIEMと拡散層の間に塗布して集電極により外部に取り出す。外部電源の正極はアノードに負極はカソードに接続する。

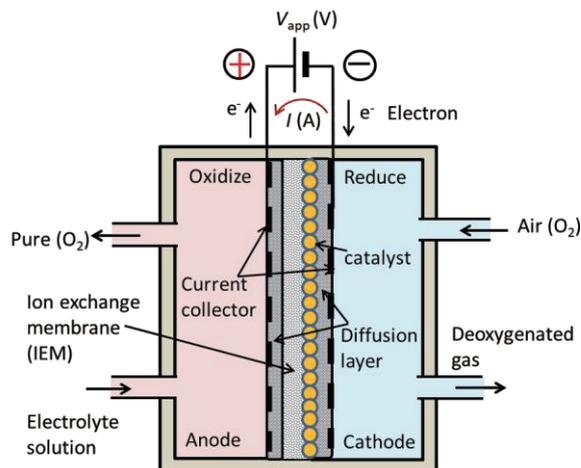


Fig.3 Electrolytic Deoxygenation cell

作製したセルの構造をFig.4に示す。IEMをアノード材料(Anode materials)とカソード材料(Cathode materials)で挟み込んだコア積層膜(Core laminate)をフッ素ゴムのガスケット(Gasket)によりSUS316の集電極で気密を持たせる構造とした。アノードの電解液とカソードの空気はポンプにより循環させた¹²⁾。Fig.5(a)はFig.4の単一セルの写真で、(b)はCEMとAEMのセルを直列接続したTandem型セルの写真である。何れのセルも触媒面積は 1cm^2 である。TandemセルはCEMとAEMを用いたセルを直列に接続することによって、CEMのカソードで発生した(7)式の H_2O が、AEMのカソードで(9)式に示すように消費されることを狙ったものである。この目論みは狙い通りであったが、後で述べるように意外な問題があることが判った。

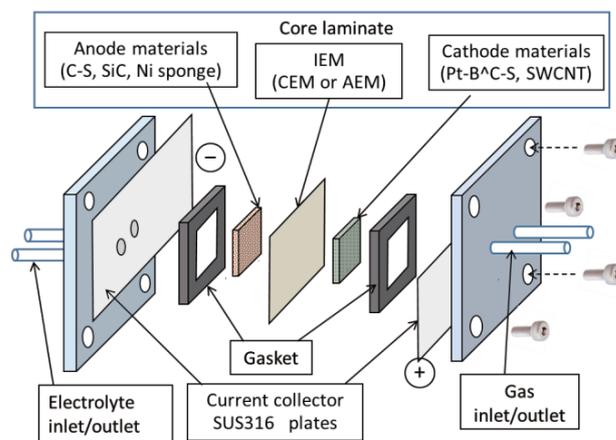


Fig.4 Schematic drawing of the cell structure

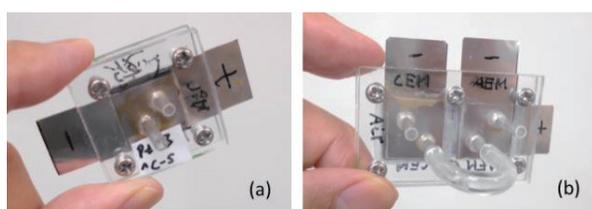


Fig.5 Photographs of (a) single and (b) tandem cells

3.3 脱酸素セルの特性評価システム

脱酸素装置の評価システムを Fig.6 に示す。セルには定電圧電源(Constant voltage power source)により E_0 の電圧を印加し、シャント抵抗($R_s = 1$ あるいは 10Ω)を用いて電流を測定した。セルに印加された電圧(V_{app})も測定した。電源には定電圧と定電流電源が

の乾燥剤(約 5g)による除湿、あるいは水(2mL)をバブリング(Bubbling)することによって加湿した。細いチューブで結合されたシステムでは、ガス濃度(特に水蒸気)がシステム内で均一な定常状態になるには、意外と時間が掛かることに留意しておくこと。特に、湿度調整器はセルの直前に挿入することが望ましい。

脱酸素をする容器は Fig.7(a)に示すように 12mL の注射器を用い、ピストン部分をビニールチューブで貫通し、気密を保ち容積と圧力が調整できるようにした。Fig.7(b)に 50mL のサンプル瓶と注射器を用いた水上置換器の写真を示す。50mL のサンプル瓶に約 40mL の電解液を入れ、①から電解液を吸い上げ、セルを循環してきた電解液を②から戻すことによ

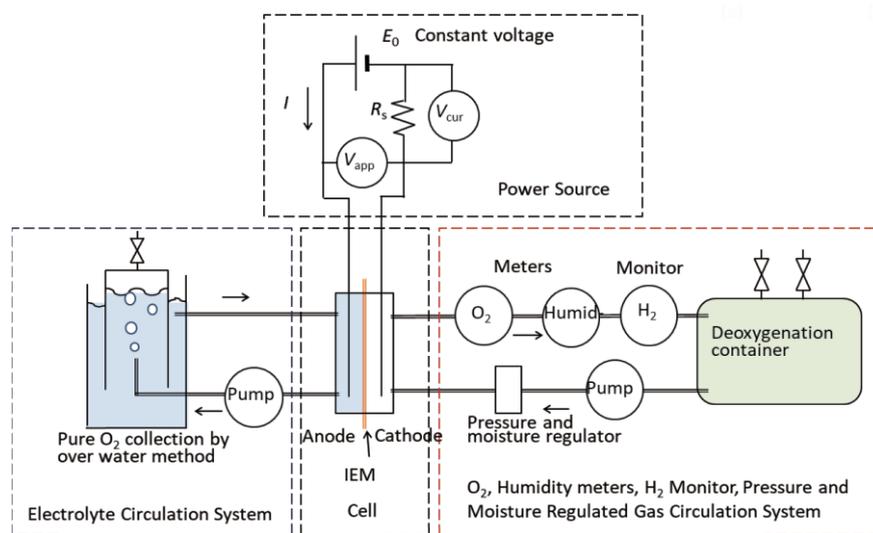
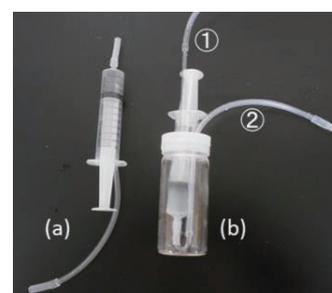


Fig.6 Evaluation system for electrolytic deoxygenation cell

あるが、定電圧電源を用いる。その理由は、定電流電源を用いると酸素濃度が低くなって内部抵抗が増加すると、印加電圧が高くなり副反応が起こるためである。セルのアノードは 1M NaOH (KOH あるいは H_2SO_4) の電解水溶液で満たし、外部の酸素収集器へ電解液をチュービングポンプ(Tubing pump)により $2\text{mL}/\text{min}$ の流量で循環させた。発生した酸素は水上置換により収集した。セルのカソードと脱酸素容器(Deoxygenation container)は内径 2.5mm のビニールチューブにより酸素濃度計(O_2 Meter)、湿度計(Humidity Meter)、水素モニター(H_2 Monitor)、圧力および湿度調整器(Pressure and moisture regulator)を経て接続し、ダイアフラムポンプ(Diaphragm pump)により $100\sim 150\text{mL}/\text{min}$ でガスを循環させた。湿度調整は CaCl_2

で、注射器内に O_2 を収集することができる。注射器のメモリにより回収した O_2 の容積を量った。

Fig.7 (a) Deoxygenation container and (b) over water O_2 gas collecting container using syringe

脱酸素システムの全体写真を Fig.8(a) に示す。かなり複雑なシステムに見えるが、実験の環境と雰囲気を読み取れると思われる。写真の右外側には、ADコンバータの制御とデータ記録用パーソナルコンピュータがある。

計(Relative humidity: RH)は安価な市販の温湿度計から湿度センサー部分を取り出し、アクリル容器内に密閉した手製のものを用いた。水素濃度は Pt-B[^]C-S/Nafion/ Pt-B[^]C-S による手製の水素燃料電池によりモニターし、更に、負荷抵抗(10Ω)により放電し水素を排除した。電解液の循環は定量送液チューブ

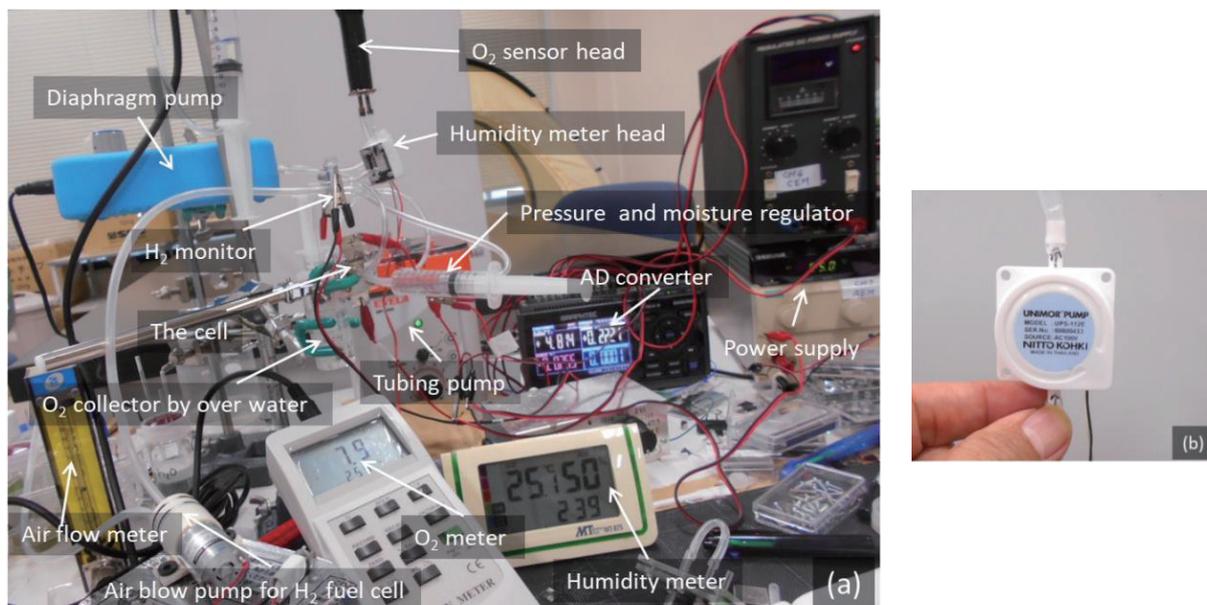


Fig.8 Photograph of (a) electrolytic deoxygenation systems and (b) piezo micro pump

3.4 電極材料および測定機器

拡散層のカーボンシート(C-S)は TORAY INDUSTRIES INC.の TGP-H-060 (厚さ 0.19mm) を用いた。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)^{11,12)}は 10cm 角のシート状で 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、缺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 5μm 厚さ 3nm) およびフラーレン(C₆₀)は Tokyo Kasey Ltd. Inc., 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。CEM (Nafion[®]N117)は Chemours Japan, AEM (ASE5424) は ASTOM より購入した。セロファン(PT-50)は Futamura Chemical Co, Ltd より試供された。SiC (sponge)は(株)伏見製薬所の提供による。Ni-sponge (C8N-14-ETC)は住友電工より購入した。

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。湿度

グポンプ MP-2000、東京理化学器械 (EYELA) を用いた。ハンディタイプの脱酸素装置にチュービングポンプは向かないので、Fig.8(b)に示す小型のピエゾポンプ(NITTO KOHKI UPS-112E, 35mL/min)を用いた。カソードと脱酸素容器のガスは気液両用のダイヤフラムポンプ、DENSO SANGYO HANDI PUMP (Air and Liquid: DSC-2F-12W) により循環した。

4. 電解式脱酸素装置の特性

4.1 カチオン交換膜による脱酸素特性

電解液に 1M NaOH を使い、Fig.4 のコアラミネート(Core laminate)として、Anode 材料に炭素シート(C-S)、IEM に CEA、Cathode に Pt-B を 2mgcm⁻²の割合で拡散層の C-S 上に塗布した。脱酸素容器は O₂ などの測定系、チューブの内容積を含めて約 10mL である。電源電圧 $E_0 = 1.6V$ を印加後の O₂ 濃度 (%)、電解電流 I (mAcm⁻²)、印加電圧 V_{app} (V)、相対湿度 RH (%)および水素濃度 H₂ (mV)の時間応答を Fig.9 に示す。脱酸素容器には CaCl₂ の乾燥剤を封入しており、

約 50%の湿度が保たれている。乾燥剤を入れなければ数分で RH は 95%を超え、(7)式で示す H_2O の発生が確認できる。 V_{app} は $E_0 - IR_s$ に従って変化するため、 I が小さいときは V_{app} に大きな変化は見られない。

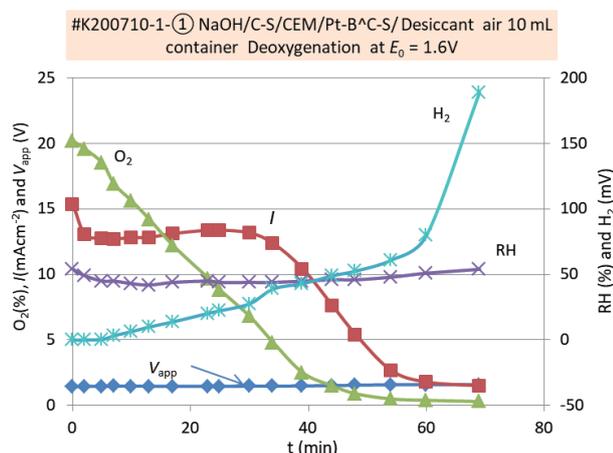


Fig.9 Time responses of deoxygenation in the cell of NaOH/C-S/CEM (Nafion)/Pt-B[^]C-S/desiccant air 10mL container at $E_0 = 1.6V$

O_2 濃度は約 20%から 50 分で 1%以下に低下し、60 分以上で 0.3%以下の平衡状態に至った。電流は、ほぼ $13mAcM^{-2}$ の一定値で推移するが、酸素濃度が低下すると電流値も低下し、 $2mAcM^{-2}$ のレベルオフ値に落ち着く。 O_2 濃度が 0.3%以下になると水の電解が始まり¹⁴⁾、 H_2 濃度が急速に増加した。

Fig.9 の脱酸素特性を測定した直ぐ後に、 O_2 濃度が 0.3%の状態、 $I-V_{app}$ 特性を測定した結果を Fig.10 の赤のシンボルマークで示す。また同時に測定した H_2 濃度の依存性も示す。 H_2 濃度は $V_{app} > 1.75V$ で急激に増加する。これはアルカリ水溶液であるが、CEM を用いたため、(3)および(4)の水の電気分解によるものである。 O_2 濃度が 20.8%の $I-V_{app}$ 特性は $V_{app} > 0.6V$ で I は立ち上がり $O_2 = 0.3\%$ の曲線に比べ大きい。更に、 $O_2 = 20.8\%$ の場合 $V_{app} < 1.8V$ では、 H_2 の発生が全く見られないことから水の電気分解は殆ど起こらず、電解電流は O_2 の還元のみであることが判る。また、 $V_{app} = V_M$ の脱酸素特性の電流は、Fig.10 の青の曲線から赤の曲線へ垂直に降りていく過程である。 $I-V_{app}$ 特性において、電流がノイジー(揺らいている)なのは、 E_0 をステップ的に増加させた過程で、ガス循環システム内の O_2 濃度が均一になるための応答時間である。脱酸素容器の容積が大きくなれば、

応答時間は長くなる。

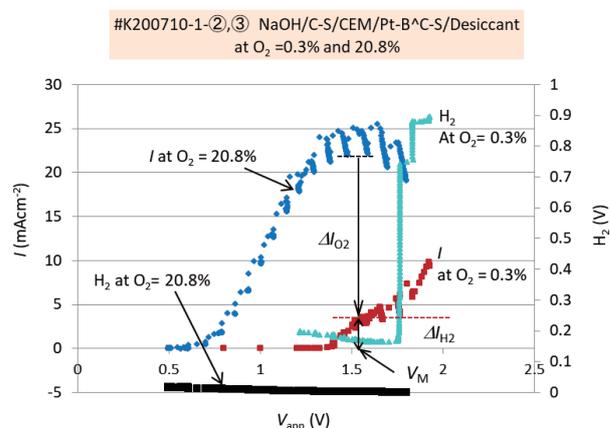


Fig.10 I and H_2 dependences on V_{app} in the deoxygenation cell at $O_2 = 0.3\%$ and 20.8%

色々な電極材料を用いたセルの脱酸素特性を評価するため、 $I-V_{app}$ 特性における酸素の還元に参加する成分 ΔI_{O_2} と水の電解に起因する成分 ΔI_{H_2} を Fig.10 に示すように定義した。 V_M は ΔI_{O_2} および ΔI_{H_2} を指定する V_{app} である。Fig.9 の電流のレベルオフ値は ΔI_{H_2} に対応する。水の電解電圧から推定すれば、 $V_M < 1.229V$ では $\Delta I_{H_2} = 0$ である。触媒能が高い電極材料は、 $V_M = 1.5 \sim 1.6V$ であるが、 O_2 を還元し難い触媒では V_M が高くなり、その場合は V_M を特記する。

4.2 アニオン交換膜による脱酸素特性

NaOH 電解液に SiC のアノード材料、AEM を用いた $E_0 = 1.61V$ を印加後の O_2 濃度 (%)、 $I(mAcM^{-2})$ 、 $V_{app}(V)$ 、RH (%) および $H_2(mV)$ の時間応答を Fig.11 に示す。ここでは 10mL の脱酸素容器に 2mL の水を入れバブリングにより加湿した。このカソード反応は(9)式で示すように H_2O が必要で、電流の時間応答に見られるように、加湿することによって電流が増加し、反応が促進されていることが判る。しかし、加湿しているにも関わらず、RH は 60%前後に保たれており、反応に大量の水分を消費していることを示している。また、AEM を用いたセルは、Fig.9 の CEM に比べて約半分の時間で脱酸素されていることから、AEM が CEM に比べイオンの透過性が大きいと考えられる。この様なイオンの透過性と電極材料による脱酸素効率後は後で述べる。

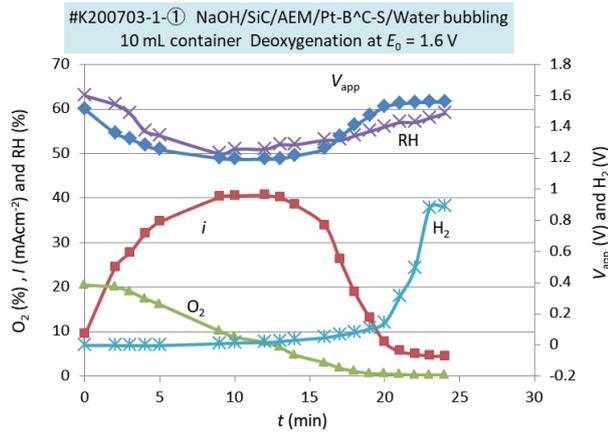
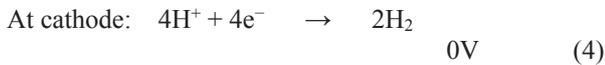
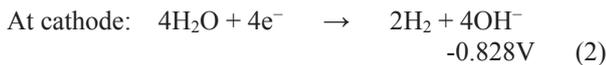


Fig. 11 Time response of deoxygenation in the cell of NaOH/SiC/AEM/Pt-B^C-S/Water bubbling 10mL container at $E_0 = 1.6V$

脱酸素過程におけるカソードの H_2 の発生量は、Fig.9 の CEM と Fig.11 の AEM を用いたセルでは少し違った振る舞いをする。即ち、Fig.9 の CEM では早い時間から徐々に水素の発生が見られ、Fig.11 では酸素が無くなってから水素の発生が急速に起こっていることが判る。水素の発生は水の電気分解によって起こり、CEM のセルでは(4)式で示したように、



AEM のセルでは(2)式で示したように、



の反応による。つまり、CEM のセルでは、低いカソード電位および脱酸素の初期からでも H_2 の発生は起こる。一方、AEM のセルでは、カソードに O_2 が欠乏すると水の電気分解が起こり始めることになる。

Fig.11 に示す脱酸素特性を測定した直後に、0.3%の O_2 濃度の状態で、 I - V_{app} 特性を測定した結果を Fig.12 の赤のシンボルマークで示す。また同時に測定した H_2 濃度の依存性も示す。電流値の大きさと $O_2 = 0.3\%$ の H_2 濃度を除いて、Fig.10 とほぼ同じ I - V_{app} 特性を示す。

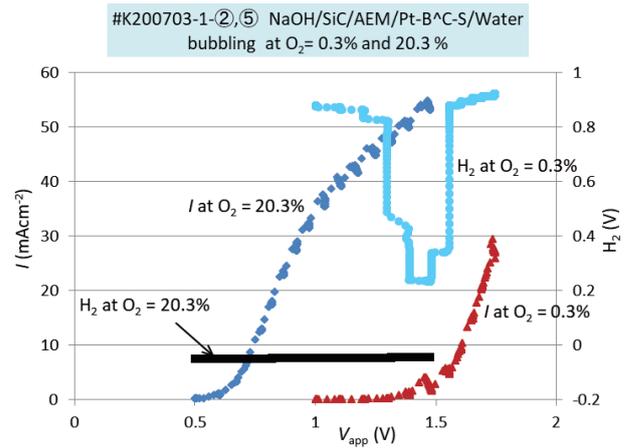


Fig. 12 I and H_2 dependences on V_{app} in the deoxygenation cell using SiC electrode and AEM at $O_2 = 0.3\%$ and 20.3%

Fig.9 および Fig.11 の脱酸素過程で水上置換によって収集した O_2 の容積は、いずれも約 2.5mL であった。これは 10mL のガス循環装置内の空気の容積の酸素分圧 20.8%の 2.1mL とほぼ等しい。電気分解によって発生した気体の容積 v (L)は、消費した電荷量 q (C)に比例し、その関係は(13)式で与えられる¹⁵⁾。分母の 4 は(1), (3)に示すように、 O_2 分子 1 個生成するのに 4 個の電子が関与することに由来する。

$$v = \frac{V_m}{4F} q, \quad (13)$$

但し、 F はファラデー定数($F=9.65 \times 10^4$ C/mol)、 V_m は標準状態 (0°C、一気圧) での気体のモル体積($V_m = 22.4$ L/mol)である。Fig.9 と Fig.11 の電流の時間積分、 $q = \int I dt$ から q を求めると何れも約 $q=36$ C が得られる。この計算は簡単に、例えば、Fig.11 の場合、 q は電流の曲線と時間軸の面積を求めることから、これは等価的に平均電流を 30mA として時間を 20 分にとればほぼ等しいとして、 $q = 30 \times 10^{-3} \times 20 \times 60 = 36$ (C)が得られる。 V_m, F, q を(13)に代入すると $v = 2.1$ mL が得られ、実際に収集した O_2 容積とほぼ一致する。

5. 水蒸気圧と透過

5.1 飽和水蒸気量と圧力

中 2 理科で大気中の飽和水蒸気量と相対湿度について学習する。習っている筈なのに、この関係を忘

れている理系の大学生がなんと多いことか。電解式脱酸素を理解する上で、大気中の酸素と水蒸気の定量的な関係を見ておこう。酸素は $O=O$ の対称的な構造をしており、殆ど+に分極していないため、双極子による分子間相互作用は小さく、ほぼ理想気体として振る舞う。気圧を一定にして、温度を下げるとボイルシャルルの法則に従って、密度が高くなり $-183^{\circ}C$ で液化して、 $-219^{\circ}C$ で固体になる。従って、室温近傍ではほぼ一定の濃度となる。

一方、水分子は $H^{\delta-}/O^{\delta+}/H^{\delta-}$ のように上下に非対称な極性分子のため、上側が-下側が+に分極して、分子間引力が強く生じて凝集し易くなる。従って、飽和水蒸気量は温度に強く依存する¹⁶⁾。例えば、1気圧の 1 m^3 の大気中には氷点の $0^{\circ}C$ で 4.9g 、 $20^{\circ}C$ で 17.1g 、 $40^{\circ}C$ では 50g の水が含まれる。温度が上がれば、急激に蒸し暑くなるのはそのためである。別の見方をすれば、 $22^{\circ}C$ の大気には飽和水蒸気で 1 m^3 に約 18g 、即ち、 1 mol の水蒸気が含まれている。その濃度はモル気体定数から $22.4\text{L}/1000\text{L} = 2.24\%$ である。大気中の酸素濃度 20.9% に対して、室温近傍の水蒸気は最大で酸素の9分の1の濃度である。厄介なことに、それ以上に水蒸気濃度が高くなると結露して液体になり、流路を塞ぎ、酸素の透過を阻止することである。余談だが、気体の水蒸気圧を示す指標に露点がある。飽和水蒸気圧の場合は気体の温度がそのまま露点になるが、相対湿度が低くなれば露点は下がる。

大気中の水蒸気圧は水蒸気量とほぼ比例し、飽和水蒸気圧は $0, 20$ および $25^{\circ}C$ で、それぞれ $6.1, 23.4$ および 31.7hPa である。これはガスの分圧からも求められ、先に求めた $22^{\circ}C$ の 2.24% は大気圧の $1013\text{hPa} \times 0.0224 = 22.7\text{hPa}$ で、水銀柱の単位(cmHg)に換算すると、 $76\text{cmHg} \times 0.0224 = 1.7\text{cmHg}$ である。この値は後で計算するイオン交換膜の水蒸気透過係数を求める際に必要となる。

5.2 イオン交換膜の水蒸気透過係数の測定

高分子フィルムには極性分子からなる親水性の透析膜やセロファンに対して、非極性ポリマーのポリフルオロエチレン (PFET:商品名テフロン) やポリエチレン (PE) は疎水性 (撥水性) を示す。イオン交換膜は親水性ポリマーで、イオンだけでなく水と一緒に水とイオンを透過させる。例えば、ナフィオン膜を水に浸すと、直ぐに吸水して数十%以上膨潤する。別の言い方をすれば、高分子イオン交換膜は吸湿し

なければイオンを透過できない。色々実験していく過程で、AEM を用いたセルは水を十分に供給しなくても、脱酸素することが判った。これは大気中の水分が脱酸素容器内に残存していただけでなく、イオン交換膜を透過する水分によって水が補給され脱酸素が進むことが判った。

Fig.4 に示すセルの Core laminate に IEM (およびセロファン) だけを付けてガasketでシールし、Fig.6 のセル部分にセットした。予めカソード側を乾燥剤で除湿(20%)した後、アノード側に純水を通し、カソード側の湿度の時間応答を測定した結果を Fig.13 に示す。CEM, AEM および cellophane の厚さは、それぞれ $186, 195$ および $35\mu\text{m}$ であった。何れのフィルムも約1分で水蒸気は透過し始め、IEM はセロファンよりも早く透過することが判った。

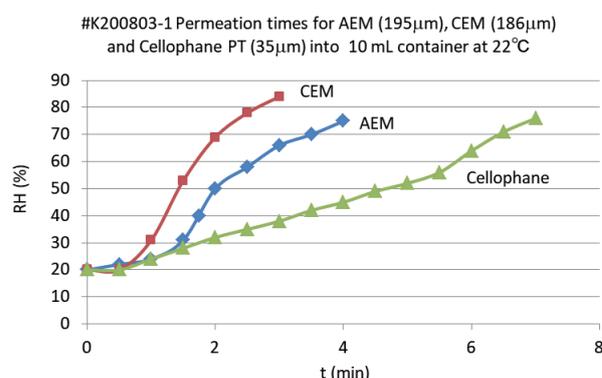


Fig.13 Time responses of permeated moisture through IEM and cellophane

この測定では、フィルムの透過側 (カソード) の容器の容積が 10mL で、時間と共に水蒸気圧の差が変化するため、透過係数を正確に見積もることはできない。しかし、AEM を例にとり、透過係数を評価してみると、 $22^{\circ}C$ で飽和蒸気圧の場合、 10mL の容器内には $1.0 \times 10^{-5}\text{mol}$ の水分が存在できる。従って、Fig.13 の AEM の RH 応答において、約3分間で RH が 50% 増加することから、その間に、 $50\% \times (1.0 \times 10^{-5})/3 = 1.7 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{min}$ の水分が透過したことになる。さて、 10mL の容器内には最初 2.1mL の酸素 ($9.4 \times 10^{-5}\text{mol}$) があり、それを排除するにはその2倍のモル数の水蒸気 ($1.88 \times 10^{-4}\text{mol}$) が必要である。AEM による1分間の水分の透過量は、酸素を還元するのに必要な量の百分の一であるが、100分かれば、酸素を全て排除できる。この様に、AEM を透過する水分量は脱酸素において意味のある量である。

Fig.13 から CEM、AEM およびセロファンの水蒸気の透過係数(P)を見積もることができ、それぞれ、 2.2×10^{-5} 、 1.3×10^{-5} および 1.2×10^{-6} [$\text{cm}^3 \text{cm} / \text{cm}^2 \text{scmHg}$] が得られる。この評価方法の詳細については、我々の前回の紀要に記載している¹⁵⁾。つまり、フィルムの両面での蒸気圧の差を 50%、即ち、 22°C では 0.85cmHg (水銀柱による圧力差) と仮定した。セロファンにおける水蒸気の透過係数には測定例があり、 $5 \times 10^{-7} < P < 5 \times 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \text{cm} / \text{cm}^2 \text{scmHg}$]^{17,18)} と報告されており、今回求めた値はこれに一致する。これらの結果から、イオン交換膜の水蒸気の透過係数はセロファンの 10 倍以上であることが判った。

6. タンデム型セルによる脱酸素特性

AEM の(9)式によると、酸素を還元するにはその 2 倍の水蒸気を必要とし、一方、CEM の(7)式では酸素の 2 倍の水蒸気が吐き出されることになる。即ち、大気中の酸素濃度に対して水蒸気濃度が 10 分の 1 以下であることを考えると、水の供給と排除は酸素に比べ非常に狭い条件であることが判る。脱酸素中の水の出入りを自動的に調整しようと考案したのが、タンデム型の装置である。先にも述べたように、CEM のセルから出る水蒸気を AEM に直接供給できるように、これらを直列に配して脱酸素ガスを循環させるものである。そのシステム図を Fig.14 に、セルの写真を Fig.5 (b) に示した。CEM と AEM の電流(それぞれ I_{CEM} および I_{AEM}) を個別に調整できるように、二つの電源(E_{A0} , E_{C0}) を用意した。 I_{CEM} と I_{AEM} を等しくすれば、水蒸気の出入りはバランスする。

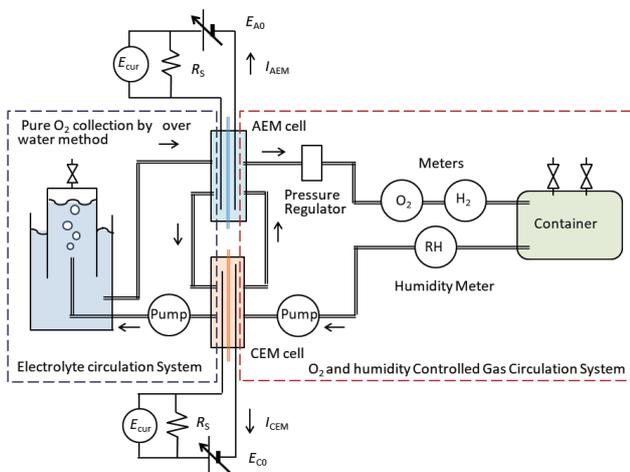


Fig.14 Schematics of tandem type deoxygenation systems

タンデム型セルによる脱酸素特性を Fig.15 に示す。このセルではアノード電極に Ni-sponge を用いた。 I_{CEM} と I_{AEM} が同じ電流になるように AEM の E_{A0} を調整した。約 20 分で O_2 濃度は 1% 以下に減少し、その間 I_{CEM} と I_{AEM} はほぼ同じ割合で減少した。特筆すべき点は、空容器を用いて加湿あるいは除湿をしなくても湿度はほぼ一定で、期待通りの結果が得られた。また、CEM あるいは AEM のいずれかの電流が多くなるように E_{A0} と E_{C0} を調整すれば、加湿あるいは除湿の制御ができると予想される。

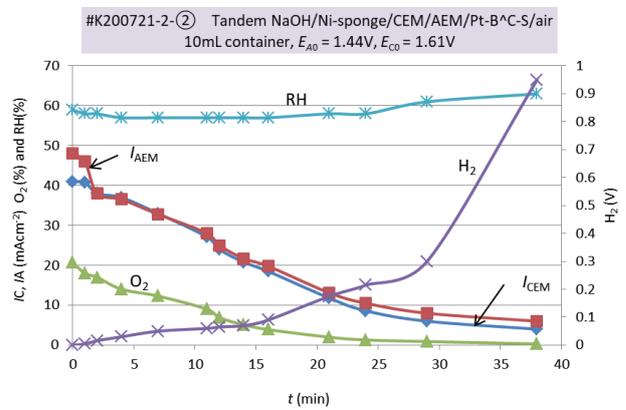


Fig.15 Characteristics of tandem type deoxygenation device using Ni-sponge for anode electrode materials

このセルを用いて脱酸素を終夜運転した結果、CEM のセルの周辺が白い粉を噴いて、脱酸素容器に液体が溜まっていた。これは、CEM が H^+ だけでなく Na^+ も透過できるため、 Na_2O および NaOH がカソード側に生成したことが判った。このような本質的な問題は、簡単には解消できないと思い、タンデム構造の脱酸素装置の実験は、これ以上進めないことにした。

7. AEM セルによる湿度調整とスケールアップ

7.1 加湿の効果

生鮮食品の腐敗、美術工芸品や光学機器をカビから防止するには脱酸素だけではなく、乾燥させてもいけないので湿度の調整も必要である。CEM を用いた脱酸素セルは、水蒸気の発生による結露と Na^+ の透過が起こり、長期の運転に問題が起こることが判った。電解液に NaOH を用いた AEM のセルでは、 Na^+ がカソード側に透過する確率は非常に小さく、長

期運転に支障はなさそうである。そこで AEM のセルを用いて、湿度調整の可能性について検討した。(9)式によると、加湿の割合は脱酸素量の 2 倍の水分を補給すれば良いことになる。脱酸素容器内には、初期の大気に含まれている水蒸気と AEM を透過する水蒸気がある。前者は大気中にある酸素濃度に比百分の一なので無視することができる。一方、後者は厳密には一定ではなく、容器内の蒸気圧が低くなると差圧が大きくなり透過量は増加する。別の見方をすれば、湿度が一定になるように自動的にフィードバックがかかることも考えられる。

ガス循環システム内の水蒸気の濃度分布が平衡状態に至るには、比較的長い時定数のため、湿度を正確に制御するのは難しい。概して言えることは、水分をバブリングにより大量に補給すれば湿度は上昇し、補給が少なければ、湿度は減少して脱酸素能も低下する。もう一つ重要な点は、 O_2 濃度が高いときは、脱酸素の速さは水蒸気量がボトルネックになるが、 O_2 濃度が水蒸気濃度より小さく ($O_2 < 2H_2O$) になると、脱酸素の速さは O_2 濃度で律速されることになる。この様なダイナミックな過程も考慮して、次の実験結果を参考にして欲しい。

AEM を用いたセルの脱酸素特性を Fig.16 に示す。この特性は AEM を用いた前に示した Fig.11 とは異なっている。その典型的な違いは、Fig.11 では初期の電流が低い状態から増加する過度特性を示すが、Fig.16 では最初から高い電解電流が流れることである。この詳細は判らないが、AEM を電解液に湿潤させることによって、イオン電導性が高くなるためと思われる。

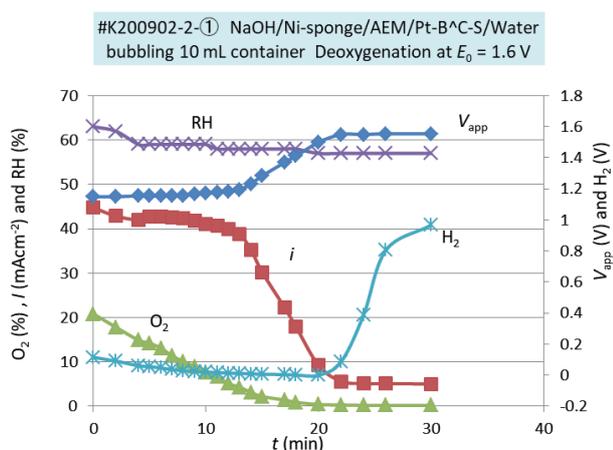


Fig.16 Characteristics of deoxygenation using AEM humidified by water bubbling with the gas circulation rate at 100mL/min

Fig.16 ではガス循環システムの水をバブリング (ガス循環量: 100mL/min) により加湿しながら脱酸素したときの各種パラメータの時間応答である。何度も述べるが、結論として脱酸素を始めると暫く一定電流が流れ、その間 O_2 濃度は時間に逆比例して減少する。 O_2 濃度が数%以下になると電流は減少し始め、1%以下で水の電解によって H_2 が発生する。レベルオフした電流は水の電解電流である。

脱酸素する前の O_2 濃度が 20.4%と脱酸素した後 0.3%における電流とその測定を行っている間の RH の V_{app} 依存性を Fig.17 に示す。Fig.16, 17 から、共に電流が多ければ湿度は減少する傾向が見られる。しかし、 $O_2 < 0.3\%$ では湿度は印加電圧とバブリングによる加湿速度(100mL/min)によって微妙な応答をすることが判った。つまり、循環システム内に O_2 が十分存在する場合、脱酸素には水分が必要であるが、 O_2 が無くなると水分は必要なくなり、余剰する水の電解が始まる。余剰の水分は AEM を透過した水分とバブリングにより供給される水分である。

ここで注意しておかなければならないのは、バブリングによって水蒸気圧は増加するが、増加の割合はその時の温度と湿度の関係によって決まり、湿度が 100%になればそれ以上に加湿は起こらない。さらに、今回のような細いチューブの実験系では、システム内の湿度の分布はかなり不均一でセンサーの読みとセルのカソードとは違って当然である。

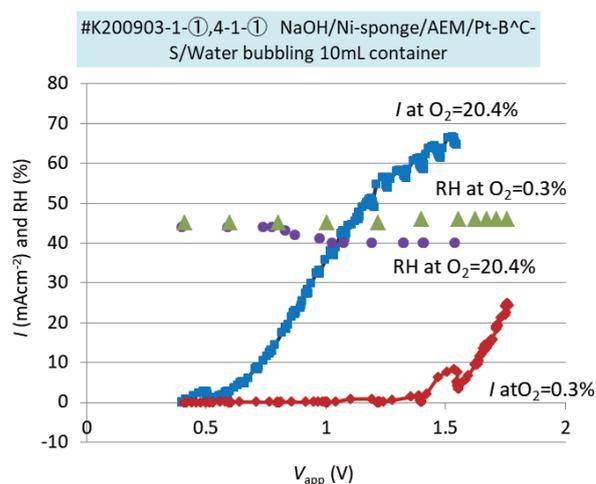


Fig.17 I - V_{app} and RH dependences in AEM cell at $O_2 = 0.3\%$ and 20.4%

Fig.18 は $O_2 < 0.5\%$ における RH と I のバブリング速度および V_{app} 依存性を示す。約 18 分間 200mL/min

でバブリングし、その間加湿することを確認した後、約 100 分間測定を中断し、その後、再び 50mL/min でバブリングしながら測定を継続した。バブリング速度が 200mL/min では加湿されるが、湿度は V_{app} にあまり依存しないことが判った。また、50mL/min の少量のバブリングにおいて、 $V_{app} > 1.75$ V ($E_{A0} = 2.0$ V) で RH は目立って減少しないが、 $V_{app} < 1.57$ V ($E_{A0} = 1.6$ V) ではゆっくり除湿されることが判った。更に、電解電流が大きいと H_2 の発生が多くなることは言うまでもない。

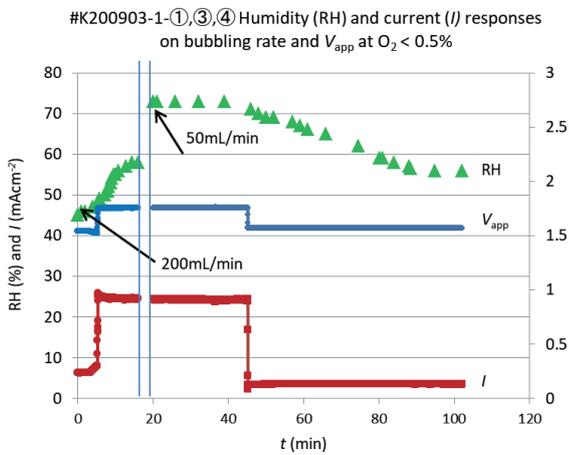


Fig. 18 Time responses of RH and I on bubbling rates and V_{app} in AEM cell

Fig. 18 に示すように印加電圧と除湿速度の関係については、興味深い結果が得られたが、そのメカニズムの詳細はよく判らない。結論として、AEM を用いたセルのガス循環システムに水をバブリングすることによって、脱酸素能と湿度が制御できることが確認できた。

7.2 自然加湿

生鮮食品を入れた保存容器から脱酸素する場合、水をバブリングにより加湿するのは面倒である。生鮮食品には水分が多く含まれているので、その水分で脱酸素に必要な水分の補給が可能かもしれない。例えば、(室温 1 気圧) 1.0L の大気を脱酸素するのに必要な水の量は、0.32g であり、そこで 55mL のサンプル瓶に 10mL の水を入れ、上部の気体部分のみを 200mL/min で循環した。脱酸素セルの電極を 10×25 mm² と従来の 2.5 倍に拡大した。電解液は KOH 水溶液を用いて、 $E_0 = 1.4$ V で脱酸素したとき

のパラメータの時間依存性を Fig. 19(a) に示す。また、 O_2 濃度が 20.8% と 0.3% における I - V_{app} 特性を Fig. 19(b) に示す。

$E_{A0} = 1.4$ V と低電圧で容積が大きくなった分、Fig. 16 と比べ脱酸素の時間は長くなったが、基本的な特性は Fig. 16 と同じである。特に注目すべき結果は、バブリングをしなくても RH は増加することが判った。実際、バブリングで加湿される割合は、循環ガスの水蒸気圧に大きく依存し、RH が大きくなると少なくなる。全く水を入れない容器で脱酸素してもこの結果と殆ど変わらず、これは AEM からの水分の透過によるものと考えている。

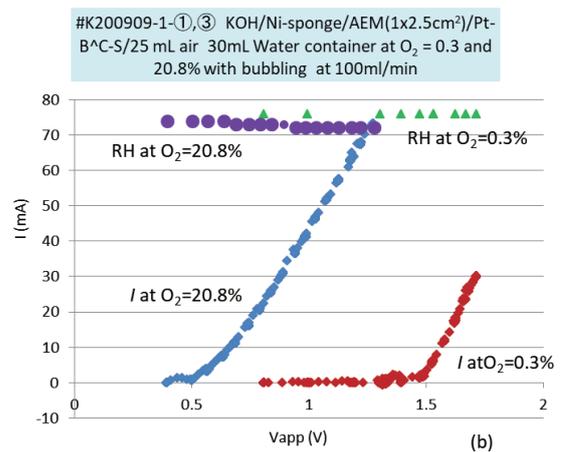
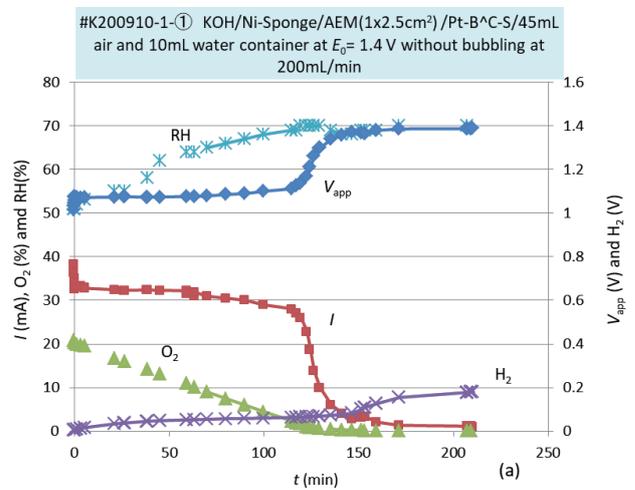


Fig. 19 (a) Characteristics of deoxygenation from 45mL air and 10mL water container without bubbling by the gas circulation rate at 200mL/min, (b) I - V_{app} and RH dependences in AEM cell at $O_2 = 0.3\%$ and 20.8%

特に、 $E_0 = 1.4$ V の低い電圧で脱酸素すると $O_2 < 0.3\%$ で電流のレベルオフは 1mA 以下となり、 H_2 の

発生は極端に少なくなる。これは、Fig.19(b)に示すように、水の電解が殆どなくなることによる。 $V_{app} < 1.23V$ では全く水の電解は起こらない筈である。また、 $E_0 > 3V$ で半日以上運転すれば、 O_2 がクロスオーバーしてカソード側のガス循環系に浸入し、 O_2 濃度が減少しなくなった。AEM が茶黒く着色して劣化していた。その原因は判らない。

水が一部封入された容器を脱酸素すると、バブリングをしなくても湿度変化がなく、脱酸素能が低下しないことが判った。しかし、容器内の水分濃度は、 O_2 濃度、印加電圧、ガスの循環速度、水分の有無など要素パラメータが多く、どの要素が強く関わっているのかよく判らない。実際に、生鮮食品や美術工芸品については、湿潤している場合や吸湿している材料があり、バブリングの必要性は対象物によって変わってくると思われる。湿度を正確に制御するには、別に湿度調整器を付けるのが良いかも知れない。これらについて、今後、更に、具体的な対象物を例にした脱酸素の実験が期待される。

7.3 スケールアップと長時間運転

脱酸素デバイスを商品化するには、用途を想定して、その特性に合わせた仕様が必要である。例えば、1リットルの大気を1時間で酸素濃度を1%以下にするとか、あるいは、脱酸素能力は100mL/hなどである。特に、デバイスのメンテナンスの内容と頻度、および保証期間は重要で、商品化できるかどうかのカギとなる。

脱酸素の能力を更に上げるために、Fig.20(a)に示す $5 \times 5cm^2$ の外形状法のセル（電極面積 $7.2cm^2$ ）を作製した。これはFig.20(b)に示す電極面積 $2.5cm^2$ のセルの約3倍である。

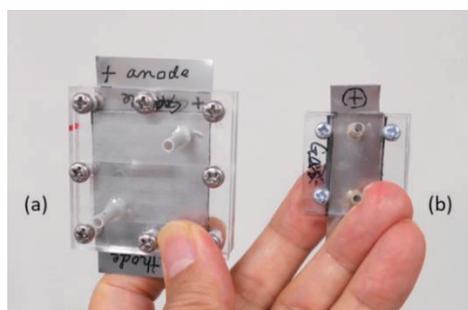


Fig.20 Scale up of deoxygenation cells with electrode areas of (a) 7.2 and (b) $2.5cm^2$

容積が同じ $55mL$ の脱酸素容器を用いて、セル

の電極面積の違い (2.5 と $7.2 cm^2$) による脱酸素の時間依存性を測定した結果を Fig.21 に示す。即ち、電極面積が3倍になれば電流は3倍、同じ容積を脱酸素する時間は3分の1になることが確認できた。特に、二つのセルの酸素濃度は直線的に減少するが、電流の変化の様子は少し異なっており興味深い。ところで、これらのセル内部構造は Fig.4 に示すセルを単純に大きくした訳ではなく、色々な工夫が必要である。例えば、電極内を流れる電解液およびガスの流路は、セルの大きさによって最適な形状にする必要があり、パッキングも液とガス漏れが起こらない工夫が必要である。

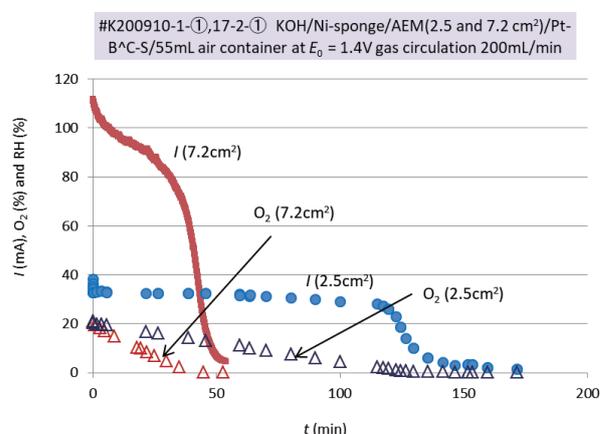


Fig.21 Characteristics of deoxygenation cells with different electrode areas of 2.5 and $7.2 cm^2$

Fig.21 の結果から、容積が $55mL$ の大気は電極面積が $7.2cm^2$ セルを用いれば、約40分で脱酸素できることが判った。従って、 $550mL$ の容器では単純に計算すると約7時間で完了できると予想できる。次いで大容量の容器を用いて数日の連続運転を行い、その課題を探った。

Fig.22 は電極面積 $7.2 cm^2$ のセルを用い、脱酸素の容積が $10mL$ の注射器と $550mL$ の三角フラスコを用いて脱酸素を行った電流の時間応答を示す。注射器は約10分、三角フラスコは約300分ではほぼ脱酸素が完了した。この実験では、先に三角フラスコの脱酸素を完了した後も継続して約5日間連続運転し、その後注射器の脱酸素を行った。その結果、セルの脱酸素能は殆ど低下しないことが確認できた。更に、この間水のバブリングなどによる水分補給をすることなく湿度70%を保持していた。この水分はAEMからの透過によるものと思われる。このセルの時間当たりの脱酸素能力を見積もってみる。例えば、

Fig.22 の 550mL の結果によると、 $I = 120\text{mA}$ で脱酸素することから、1 時間に $q = 432\text{C}$ 、これを(13)式に代入すると 25mL/h が得られる。更に、550mL 容器は、5 時間で脱酸素できたので、電流×時間から 125mL の酸素を脱気したことになる。一方、その容器内の 21%が酸素とするとその体積は 110mL で、良い一致が得られた。

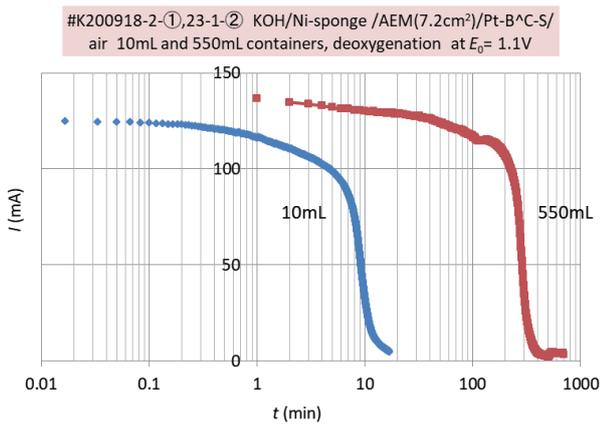


Fig.22 Time responses of deoxygenation for 10mL and 550mL containers using 7.2cm^2 cell

Fig.23 に面積 7.2cm^2 のセルによる大気を脱酸素した I - V_{app} 特性を示す。基本的には Fig.19(b)と同じであるが、 $V_{\text{app}} > 1.1\text{V}$ で $\text{O}_2 = 20.8\%$ の電流が低下していることが判る。その原因は、水分の供給不足と考えている。また、このセルを用いて 2 週間以上、長時間運転を行った結果、 $E_0 < 1.4\text{V}$ で運転する限りセルの脱酸素能は、電解液およびガスの循環システムの動作共に安定していることが判った。

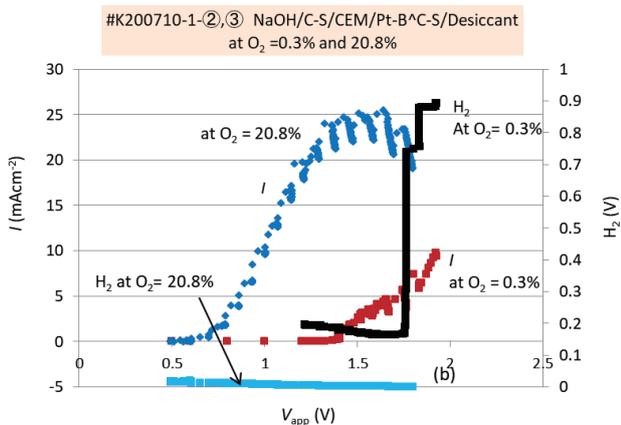


Fig.23 I - V_{app} and RH dependences in AEM cell at $\text{O}_2 = 0.2\%$ and 20.8%

7.4 生鮮食品の脱酸素効果

皮を剥いたリンゴをポリエチレンバッグに入れ脱酸素によって鮮度が保たれるかどうかを試験した。バッグの大きさは $20 \times 12\text{cm}^2$ 、フィルムの厚さは $40\mu\text{m}$ である。脱酸素用の外径 4mm のビニールチューブとバッグの機密が保てるように導入ソケットを作製した。バッグ内は Fig.24 に示すように空気を少し残し(約 50mL)、軽く膨らませてジップロックをした。この写真の上側は脱酸素用のポリエチレンバッグに入れたリンゴ、下側は同じようにリンゴを入れてジップロックした。 7.2cm^2 のセルを用いて $E_0 = 1.0\text{V}$ により脱酸素すると約 3 時間で酸素濃度は 0.6% に低下した。この時、セルに流れるレベルオフの電流は 33mA であった。この電流はポリエチレンバッグを透過する酸素によるものと思われる。Fig.24 は室温 24°C で約 1 日経過ものである。写真では判りにくいですが、脱酸素しているリンゴは当初の新鮮な状態殆ど変化が見られなかったが、脱酸素していないリンゴは明らかに酸化による特有の赤みが増していた。



Fig.24 Effects of deoxygenation for upper apple and non-deoxygenation for lower apple in polyethylene zip bags after one day

食品保存用バリアフィルムは、酸素の透過を遮蔽するが、ポリマーの材質によって遮蔽効果は大きく異なる。例えば、ポリエチレンの酸素の透過係数²⁰⁾は $6,000 \sim 8,000\text{cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$ (フィルム厚 $25\mu\text{m}$) 25°C で、ポリ塩化ビニリデン (PVDC: サランラップ) の $13 \sim 16$ に比べ、意外と酸素のバリア性は低い。しかし、ポリエチレンフィルムでも、リンゴを直接大気に曝すより、酸化から鮮度を守るには格段の違いが

ある。この酸素の透過係数(6,000)から、使用したポリエチレンバックの1秒あたりの酸素の透過量を計算すると2.0 μ L/sになる。一方、33mAのレベルオフ電流から脱酸素の割合を(13)式から求めると1.9 μ L/sが得られる。この値はバックを透過する酸素量とほぼ一致し、大変満足できる結果となった。

8. 高い脱酸素能を有する電極材料の探索

最近話題の新しい素材をメディアエータあるいは触媒に用いた脱酸素セルについて、そのパフォーマンスを調べた。Fig.10 に脱酸素特性を評価するための指標を提案した。そこでは、 $I-V_{app}$ 特性の電流値を酸素の還元を寄与する成分 ΔI_{O_2} と水の電気分解に起因する成分 ΔI_{H_2} に分けた。 ΔI_{O_2} が大きく ΔI_{H_2} が小さい特性を示すセルが、パフォーマンスが良い。即ち、低い電圧で脱酸素電流が大きいほど、酸素を還元する触媒能が高いことになる。Fig.25 に電解液としてNaOH(①~⑩), KOH, HCl(⑪) および H₂SO₄(⑫,⑬)、アノード材料として C-S, SiC, Ni-sponge および SWCNT、カソード材料として C-S, Pt-B, SWCNT,

Graphene, PEDOT*PSS 等を用いたセルのパフォーマンスをまとめた。Fig.25 ①~⑤の結果から、C-S はアノード材料としては有効であるが、O₂を還元するカソード触媒としては殆ど効果がないことが判る。更に、Pt-B はカソードでは触媒効果が大きいアノードでは殆ど効果がないことが判る。④は C-S を4枚重ねたアノードであるが、パフォーマンスは1枚と変わらない事実は興味深い。Fig.25 ⑥~⑨の結果から、PEDOT*PSS および SWCNT は Pt-B と比較して劣るが、カソード触媒として十分利用できるレベルであることが判る。

Fig.25 ⑩-⑬には、アノードに SiC, Ni-sponge, SWCNT を用いたセルの様々なカソード材料におけるパフォーマンスを比較した。①-⑨と比較して、SiC¹⁹⁾および Ni-sponge のアノード特性は C-S より高いことが判る。⑩,⑪,⑬,⑭,⑮,⑯,⑰,⑱を比較すると、アルカリ電解液では AEM を、酸性電解液では CEM を用いる方が、幾分パフォーマンスは良いことが判る。

カソード反応で O₂を還元するスキームに CEM の(7)と AEM の(9)式があり、触媒はその違いを反映するのかどうか興味を持たれる。Pt-B, SWCNT,

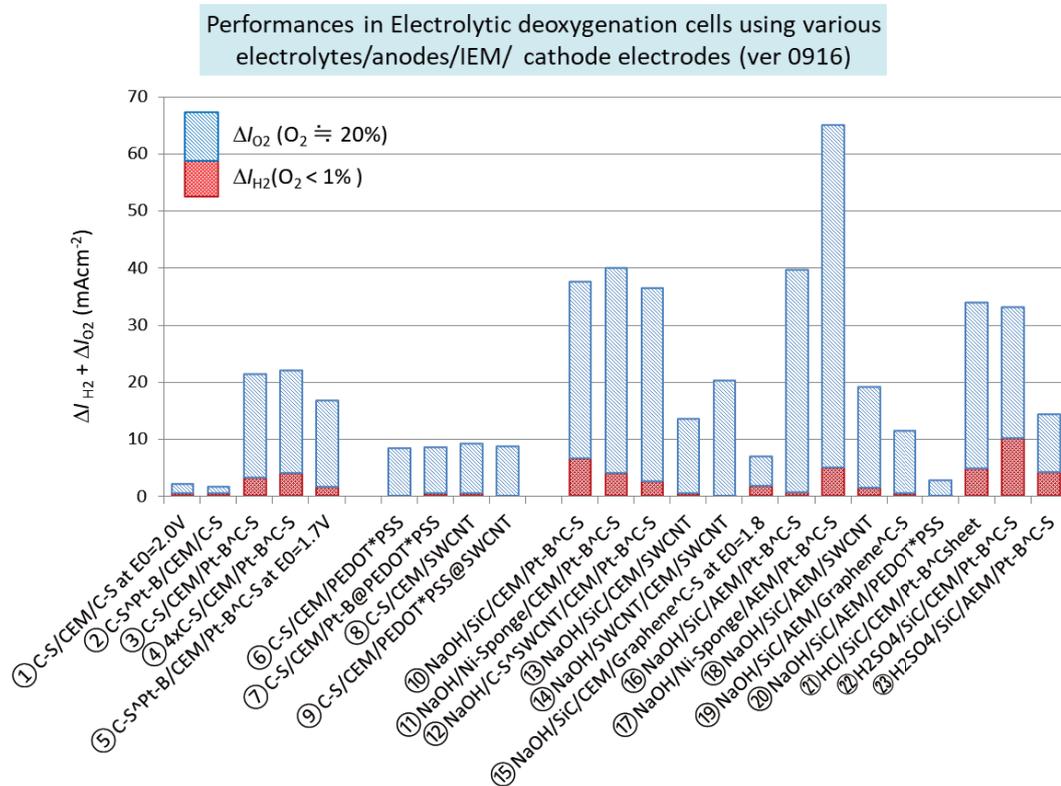


Fig.25 Performances in deoxygenation cells using various combinations of electrolyte/anode/IEM/ cathode materials

Graphene をカソードに用いたセルにおいて、好意的に見れば違いはあるが、大きい差はない。この点、PEDOT*PSS は CEM に用いた方が効果的である。これは、導電性高分子は酸性の環境で高い導電性を示すことと矛盾しない¹³⁾。これらの他に C₆₀^C-S をカソード触媒に用いて特性を測定したが、C₆₀ の電気抵抗が大きい¹³⁾ため、触媒効果は見られなかった。アルカリ電解液として、KOH は NaOH に比べ僅かに高いパフォーマンスを示すことが確認できたが、際立っていいということではない

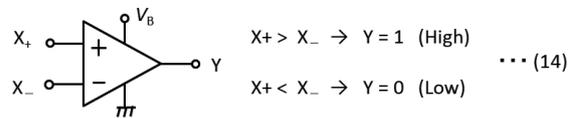
9. 脱酸素ポンプシステムの試作

9.1 定電圧電源と脱酸素表示器の作製

脱酸素システムをポータブルにするには、電源、セル、循環システムをまとめて一つの箱に組み込み込まなければならない。汎用の電源装置は大きく、更に、出力の電圧や電流が幅広い仕様になっているので、本装置に特化した電源を作製した。また、酸素濃度計や湿度計などとまとめてワンボードの電子回路にして装置に組み込むことが可能である。そこで、Fig.26 (a)定電圧電源と(b)脱酸素が完了したことを表示するインディケータを作製した。図中央のセル(Cell)に定電圧 E₀ (= 1~2V)を印加し、電流値を

(PNP: 2SA)、発光ダイオード(LED)などが使われており、これらは様々な電子回路が作れる汎用の部品である。抵抗とコンデンサーは、オームの法則、直列と並列接続の電圧と電流の関係が判ればよい。バイポーラトランジスタは、少ないベース(B)電流でエミッタ(E)-コレクタ(C)間の電流を制御する増幅素子で、電源回路やオーディオ機器の出力部に用いられている。

OP AMP は利得が非常に大きい増幅回路で、(14)式に示すように、入力 X₊, X₋の大小関係で ON あるいは OFF になるコンパレータ (比較素子) として機能する。OP AMP には、それを駆動するために V_B (>5V)を印加しておく必要がある。



定電圧電源の出力電圧 E₀ は 1~2V の範囲で調整でき、5×5cm²セル用には電流は最大 0.5A もあれば十分である。Fig.26(a)の(15)式で示すように、出力電圧を調整するため V_{ref} を可変抵抗器(R_V)により調

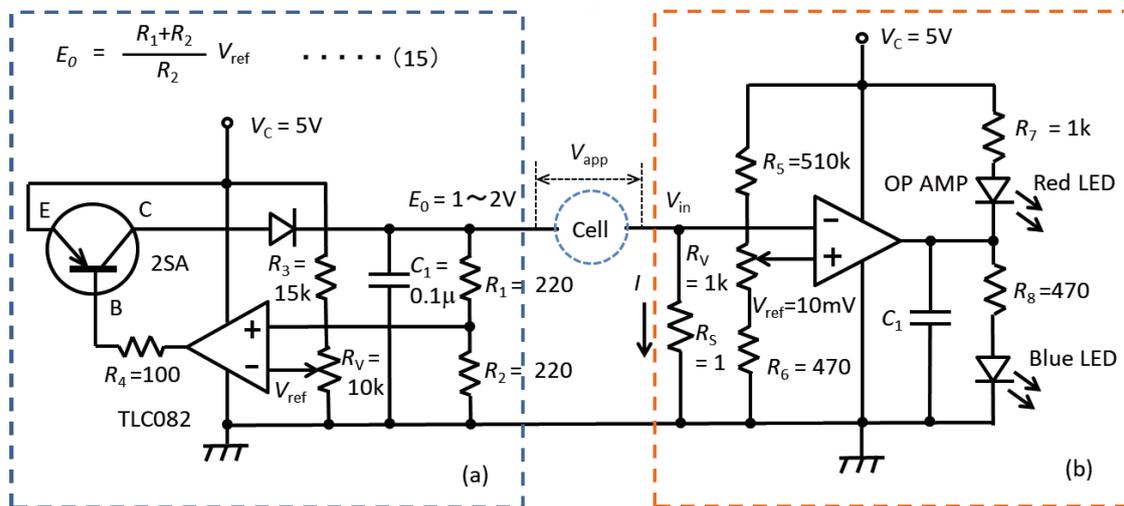


Fig.26 Electrical circuits (a) constant voltage power supply and (b) Deoxygenation indicator

モニターする R_S の両端の電圧 V_{in} (= I×R_S) < 10mV により、脱酸素が完了したことを表示する。これらは回路記号を知っていてハンダ付けができれば、電子工作の初歩として誰でも作ることができる。

Fig.26 の回路には抵抗、コンデンサー、オペアンプ (OP AMP: TLC082)、バイポーラトランジスタ

整する。R₁ = R₂ の場合、V_C から R₃ と R_V により最大 V_{ref} = 1V になるように分圧すればよい。また、出力電圧が最大 2V なので、電力の無駄を省くため、V_C は 5V で十分である。

Fig.26 (b)のコンパレータでは、印加電圧にもよるが、酸素濃度が 0.5%以上のセル電流が I×R_S >

$V_{ref}(=10mV)$ では赤色 Red LED が点灯し、脱酸素が完了して $V_{in} < V_{ref}$ になると緑色 Green LED が点灯する仕組みになっている。

9.2 プロトタイプの脱酸素ポンプシステムの作製

Fig.27 に試作した脱酸素ポンプシステムの 2 号機 (Deoxy-Pump OITK-2) の写真を示す。スイッチ一つで脱酸素が始まり、脱酸素の速さは 200mL の容器内の酸素を約 1 時間でほぼ完全に (O_2 濃度 $< 0.2\%$) に除去することができる。写真の中央部に $5 \times 5cm^2$ のセル本体、左側に電解液を入れた瓶とピエゾポンプ、手前底にガス循環用ダイヤフラムポンプと右上部に電源と脱酸素表示回路を設置している。この装置の幅は 95、奥行き 145cm、高さ 55cm、重量は約 0.4kg である。



Fig.27 A prototype deoxygenation pump system (Deoxy-Pump OITK-2)

10. 結言

プロトタイプのハンディな脱酸素装置を作製することを目標にして研究を進め、これまでに基本的な課題はほぼ解決できた。脱酸素の対象と容器の容量によって、しかもコストパフォーマンスを考えると、まだ、色々な課題が山積している。それらを解決するためには総合的な知識と技術、更に、需要の掘り起こしも必要である。

ところで、脱酸素の方法は、先に述べたように様々な方法があり、現状では既存技術でほぼ間に合っていて、コストパフォーマンスを考えると電解式脱酸素装置の決定的な必要性はないかもしれない。しか

し、無かったものが世に出ると、意外な用途が見出され、時代を先取りする新たな市場を生み出すかも知れない。

セルの原理は周知で、しかも材料は先行事例に使われており、残念ながら、この開発は特許にはならないノウハウである。アカデミックな環境には馴染まない研究である。興味を持ってもらえそうな企業があれば幸運と思って、Fig.28 の企業向け PR チラシを作成した。技術的内容をどこまで開示するかが重要なポイントである。ひと昔前は、義理や付度でアカデミックな研究に貢献する企業が多かった。しかし、今では企業も研究開発に力を入れ、独自の技術を持っているので、そういうことはしない。大きい需要が見込めなければ、企業は商品開発に向けた開発には乗り出さない。景気が良ければリスクを覚悟で商品化に取り込むであろうが、コロナ禍の状況では余力はなく、見逃される可能性が高い。

大阪工業大学
OSAKA INDUSTRIAL UNIVERSITY

大阪工業大学 発
ハンディタイプ脱酸素ポンプシステム (OITK-1)

酸素を除去して、鮮魚食品を美味しく長期保存！

腐敗や酸化を防ぐには、酸素を取り除くことが一番です。真空や窒素置換したパック食品、ワインなどは、一度、開封すると空気に触れて腐敗や酸化して劣化していきます。本装置で酸素を除去することによって、再び、長期に新鮮に保存できるので、エコ支援します。また、酸素を発生しますので、酵母そなどの発酵促進にも利用できます。

特徴 → **小型・高効率・メンテナンスフリー**

- ★ 燃料電池が酸素を取り込み、水の電気分解で酸素を発生する原理を用いています
- ★ 脱酸素の能力は、大気100mL中の酸素を約1時間で完全に除去します
- ★ 酸素の除去中は赤色のLEDが点灯、酸素濃度が1%以下になると青色LEDが点灯します
- ★ 脱酸素剤等が不要なメンテナンスフリーの小型脱酸素ポンプシステムです
- ★ 省電力設計により連続使用で1日当たりの電気代は5円以下です

主な用途 →

- ★ 鮮魚、精肉などの脱酸素による冷蔵保存
- ★ カメラなどの光学機器の脱酸素保存
- ★ 開封したワインボトル、コーヒー豆などの脱酸素保存
- ★ 美術工芸品の保存
- ★ 水、食用油などの液体に溶存した酸素の除去
- ★ 薬剤の長期保存
- ★ カビ、微生物などのバイオ関連研究
- ★ 酵母そなどの発酵促進

脱酸素ポンプシステム OITK-1 (プロトタイプ) 主な仕様	
サイズ	幅95.5cm・奥行き145.5cm・高さ55.5cm・重量0.4kg
電源	AC100V・5W
脱酸素能 (O ₂)	40mL/h
到達酸素濃度	0.1%以下~100% (酸素発生器の場合)

※本技術・試作器は大阪工業大学による技術です。ご興味を持たれましたら下記までご連絡ください。 2011.17

同合わせ先
 大阪工業大学
 研究支援・社会連携センター・失渚
 工学部 生命工学科・金藤

〒535-8585 大阪市旭区大宮5-16-1
 TEL: 06-6954-4140 FAX: 06-6954-4066
 E-mail: OIT_Kenkyu@iosho.ac.jp
<http://www.oit.ac.jp/japanese/sangaku/index.html>

Fig.28 Flyer of deoxygenation pump system

謝辞 PEDOT*PSS は山梨大学奥崎典秀氏、SWCNT は産総研の斎藤毅氏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) S.H. Langer, R.G. Haldeman, "Electrolytic separation and purification of oxygen from a gas mixture", *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 962-963.
- 2) 藤田雄耕、工藤寿士、塚本寿 「ガス拡散電極を用いた脱酸素装置」 *DENKI KAGAKU*, **1983**, 51, 272-276.
- 3) Y. Fujita, H. Nakamura, T. Muto, "An electrochemical oxygen separator using an ion-exchange membrane as the electrolyte", *J. Appl. Electrochem.* **1986**, 16, 935.
- 4) K. Vuorilehto, A. Tamminen, S. Ylasaari, "Electrochemical removal of dissolved oxygen from water", *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 973-977.
- 5) 宮 一晋, 「電解式脱酸素装置」 JP2003-251352A
- 6) J. Barbier, et.al. "Electrocatalytic method for the deoxygenation of sea water and device for its implementation", US006126811A.
- 7) 多田 匠, 「水中の溶存酸素除去方法および装置」 JP4978144B2.
- 8) 小野田光宜、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).
- 9) 日本化学会 編「化学便覧基礎編改訂 5 版」 丸善出版 (2004) .
- 10) K. Kaneto, F. Hata, S. Uto, "Structure and size of ions electrochemically doped in conducting polymer", *J. Micromech. Microeng.* **2018**, 28 054003 (6p).
- 11) 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」 *大阪工業大学紀要* **2017**, 62, 13-24.
- 12) 金藤敬一、宇戸禎仁, 「水溶存酸素の燃料電池による除去と発電」 *大阪工業大学紀要* **2020**, 65, 51-60.
- 13) 金藤敬一、宇戸禎仁, 「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」 *大阪工業大学紀要* **2020**, 65, 61-70.
- 14) 吉永典裕他, 「電解装置および冷蔵庫」 JP5638433 B2.
- 15) 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**, 65, 1-9.
- 16) <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%A3%BD%E5%92%8C%E6%B0%B4%E8%92%B8%E6%B0%97%E9%87%8F>
- 17) 辻田義治 「高分子膜、フィルムにおける気体、水蒸気の透過性・バリア性の原理」 *表面技術*, **2010**, 61, 675-681.
- 18) J. Wang, D.J. Gardner, N.M. Stark, D.W. Bousfield, M. Tajvidi, Z. Cai, "Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films", *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 49.
- 19) 金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁, 「SiC スポンジを集電極に用いたバイオ燃料電池」 *大阪工業大学紀要* **2019**, 64, 43-47.
- 20) 石谷孝佑 監修「機能性食品包装材料」(株)CMC テクニカルライブラリー (2005) p.73.