

## 酸素ブースタによる燃料電池の高出力化

金藤敬一\*・宇戸禎仁

工学部 生命工学科

(2021年7月26日受理)

Power Enhancement of Fuel Cells by Electrolytic Oxygen Booster  
by

Keiichi KANETO\*, and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

(Manuscript received July 26.2021)

The fuel cell systems are fabricated to equip electrolytic oxygen enricher to boost the cathode reaction, enhancing the output powers. The oxygen enricher (i.e., oxygen booster) is a device that comprises a combination of anode reaction of water electrolysis and cathode reaction of fuel cell, wherein the anode produces pure and condensed oxygen. The oxygen booster is applied to ascorbic acid fuel cells, and the output characteristics are measured. It was observed that the maximum output power ( $P_{max}$ ) in a cell supplied with normal air (21% O<sub>2</sub>) does not depend on the blow rates of the normal air (25–200 mL/min). Conversely, for a cell boosted with 57% enriched oxygen gas,  $P_{max}$  enhanced to 167%, compared to that of the cell supplied with the normal air. Furthermore, the structures and mechanisms of the oxygen booster fuel cell systems are described herein.

**キーワード**；燃料電池、酸素ブースタ、酸素ポンプ、酸素富化装置、導電性高分子、アスコルビン酸、単層カーボンナノチューブ

**Keyword**；Fuel cell, Oxygen booster, Oxygen pump, Oxygen enricher, Conducting polymer, Ascorbic acid, SWCNT

## 1. はじめに

ターボチャージャー (Turbo Charger) 搭載の車と言えば、ひと昔前では名称のカッコよさもあり憧れの車だった。ターボチャージャーとは、エンジンの排気ガスでタービンを回し、その回転力によるポンプでシリンダーに空気を圧縮過給してエンジンの出力を上げる装置である。コンパクトなエンジンで高い出力が得られる。そもそも内燃機関は効率の悪いエネルギー変換器であるから、排ガスを利用することによって燃焼効率を上げることができた。今では電子制御も加わりエンジンの効率も良くなつたが、環境問題によりガソリン車自体が姿を消そうとしている。

燃料電池は、出力を高めるためにセルを積層（スタック）して触媒と電極の面積の広くしている。天然ガスを改質して稼働する水素燃料電池では、改質器からの高温ガスによりタービンを駆動して酸素極に空気を過給するターボ燃料電池が実用化されている<sup>1)</sup>。天然ガスに直接働く高効率の触媒が無いため、水素に改質している。一方、車載用水素燃料電池ではモーターによるエアーポンプで空気を過給する方法が一般的に用いられ、電動ターボ（Electric Turbo）と言われている。本来ターボは、タービンの意味で機械的な回転機構によって空気を圧縮して過給する装置である。厳密に言えば、ターボには酸素濃度を高める機能は備わっていない。更に、燃料電池はもともと効率が高いデバイスであるから、効率の上げ代が少ない。

空気中の酸素濃度は 20.9%、それより酸素濃度の高い、即ち、酸素を富化 (Oxygen Enrichment) したガスを燃料電池に供給すれば、供給量が少なくてもコンパクトで高い出力が期待できる。酸素富化には分離膜や吸着剤による方法がある<sup>2)</sup>。後者は、ゼオライトの酸素と窒素の吸着率が加圧下で異なる原理 (PSA 式) を用いた方式で、90%以上の高濃度酸素が効率的に得られるため、主流となっている。設置型の大電力燃料電池では PSA 式の酸素富化装置を用いたシステムが利用されている。

酸素を富化する他の方法に、水の電気分解法があるが、印加電圧は 3V 以上必要でそのための電力が多く効率が良くない。一方、電解式酸素ポンプ (Electrolytic Oxygen Pump)<sup>3)</sup> は、原理的に大気中の酸素を収集して濃縮するので低電圧で高い効率で酸素富化が可能である。ここではターボと区別するため、電解式酸素ブースタポンプ ( $O_2$  ブースタ) と称する。車載用の燃料電池では PSA 式の酸素富化装置を搭載することはできない。また、酸素を富化したガスを搭載するのも現実的でない。そこで、 $O_2$  ブ

ースタによる燃料電池システムを構築するアイデアに至った。

ここでは燃料として取扱いが便利な L-アスコルビン酸(AsA)を用い<sup>4,5)</sup>、(1)大気の供給量を増加させる従来型の電動ターボ、(2)電解液を用いた気液  $O_2$  ブースタ燃料電池、および、(3)高分子電解質 (Polymer Electrolyte: PE) を用いた気相  $O_2$  ブースタ燃料電池について実験して得られた結果について述べる。

## 2. AsA 燃料電池の大気の供給量に対する出力特性

AsA は固体粉末で、ビタミン C の別名で知られる飲料添加物として用いられている。自身が酸化され易く還元剤としての性質を持ち、水によく溶けることからバイオ燃料電池の燃料として研究されてきた<sup>4,5)</sup>。これまでの研究から、AsA には単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と導電性高分子(PEDOT\*PSS)の複合膜が、白金黒(Pt-B)より高い触媒活性を示すことが判った<sup>5)</sup>。今回用いた AsA 燃料電池の模式図を Fig.1 に示す。50mL 容器に入れた 0.5M AsA 水溶液をピエゾポンプによりセル本体のアノードに循環させた。カソードへはダイアフラムポンプにより 25 ~ 200 mL/min の流量で大気(酸素濃度 20.9%)を循環させた。燃料電池の出力特性は、負荷抵抗( $R_L$ ) を変化 ( $1 \sim \infty \Omega$ ) させ、セル電圧 ( $E$ ) と電流( $i$ )から評価した<sup>4,5)</sup>。

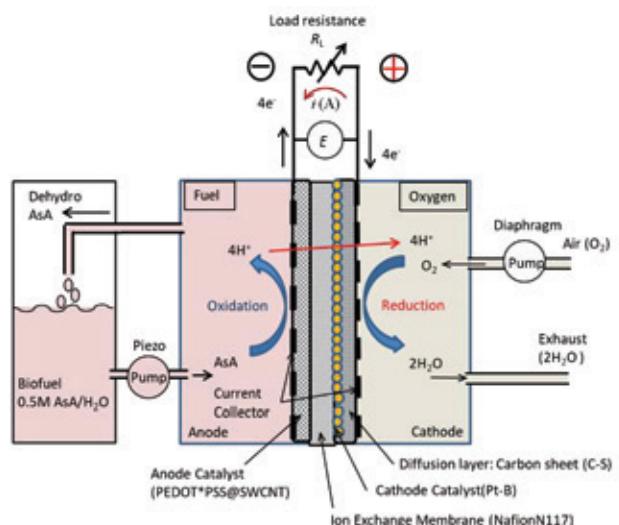


Fig.1 Schematic diagram for AsA fuel cell

大気の流量に対する AsA 燃料電池の出力特性 (Polarization curve)を Fig.2 に示す。これは、一種の電動ターボの例である。Fig.1 の  $R_L = \infty$  のときは起電力 ( $E_0$ )、出力( $P$ ) は ( $P = E \cdot i = R_L i^2$ ) から求められ、最大出力( $P_{max}$ )

はFig.2の出力が最大となる $P$ 、および最大出力を示すセル電圧を $E_{\max}$ とする<sup>4,5)</sup>。Fig.2の結果から、カソードに供給する大気の流量を変えても、出力特性は殆ど変わらないことが判った。

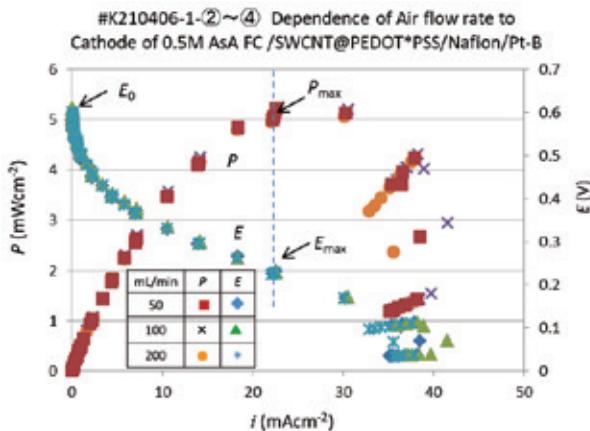


Fig.2 Typical polarization curves in AsA fuel cell for various air blow rates, showing the definition of  $E_0$ ,  $P_{\max}$  and  $E_{\max}$

以上の結果を再確認するために、別のセルを用いて実験を行い、流量に対する $E_0$ 、 $P_{\max}$ 、および $E_{\max}$ をFig.3に示す。最大出力はFig.2の約半分であるが、実験ではセルが違えばこの程度の差はしばしば見られる。これらの結果から大気の流量が25mL/min以上では、起電力、最大出力とも大気の流量に殆んど依存しないことが判つた。但し、供給される酸素量が燃料電池で消費される酸

素量より少なくなれば、当然出力は低下する<sup>6)</sup>。ターボ燃料電池では、圧縮空気を供給することができるので、流量を多くした今回の実験とは条件が異なることに注意しておかなければならぬ。

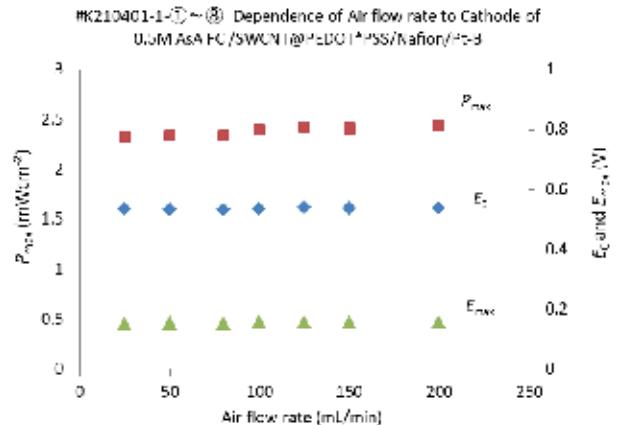


Fig.3 Air flow rate dependences of  $E_0$ ,  $P_{\max}$  and  $E_{\max}$  in AsA fuel cell.

出力が酸素の供給量に依存しないメカニズムの解明は今後の課題であるが、ここで少し考察する。Fig.1に示すように、拡散層(Diffusion layer)としてのカーボンシート(C-S)の片面にカソード触媒(Pt-B)を $1 \text{ mg cm}^{-2}$ 塗布し、その面がイオン交換膜と接し、反対側表面に大気が流れる構造とした。従って、大気の流量を多くしても酸素濃度は変わらないので、拡散層を透過する酸素量は増加しないと考えられる。即ち、触媒表面で消費される酸素量と拡散層を透過

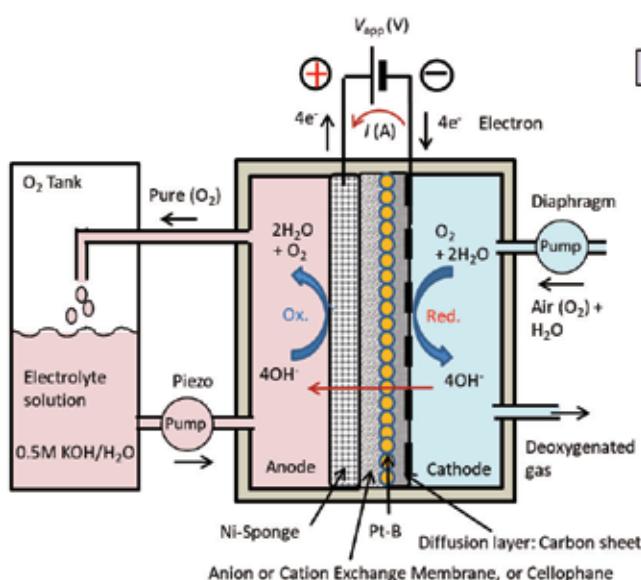


Fig.4 Schematic diagram for oxygen pump (O<sub>2</sub> booster) and reaction schemes

する酸素量が、この流量の範囲ではバランスしていることとなる。別の見方をすれば、酸素濃度を高くすると拡散層両面の酸素濃度差は大きくなり、触媒に供給される酸素量が増加して出力の上昇が期待できる。

### 3. 酸素ブースタポンプ

我々は、これまで電解式脱酸素装置を作製し、その特性について詳細に報告してきた<sup>3)</sup>。脱酸素装置は、Fig.4に示すように燃料電池のカソード反応（酸素の収集）と水の電気分解におけるアノード反応（純酸素の発生）を融合したシステムである。即ち、本装置はカソードで酸素を汲み上げ、アノードへ排出するポンプとして働くことから、そのまま酸素ブースタポンプ( $O_2$  ブースタ)として利用できる。Fig.4には、セパレータとしてアニオン交換膜(AEM)およびカチオン交換膜(CEM)を用いた  $O_2$  ブースタの反応式と、水素の酸化・還元電位に対する反応電位を示した。重要な点は、アノードとカソード反応が同じ反応で、原理的に  $O_2$  ブースタが低電圧で稼働することである。

脱酸素ポンプは、セパレータにアニオン交換膜(AEM)、0.5M KOH 水溶液、カソード触媒は白金黒、アノード側電極はNiスponジが最も効率が良い組み合わせであることから、 $O_2$  ブースタとしてこれらを用いた。後になって、アニオン交換膜をセロファンに置き換えて、同等の性能を示すことが判った。セロファンは、一般的には半透膜あるいは浸透膜として水のみが浸透するように思われているが、ポア径によっては透析膜のようにイオンの透

過も起こる。この実験結果は、セロファンはアニオン交換膜と同じような性質を持つことから、水酸基(OH)を電気透析することが判った。ここではアルカリの電解液を用いているので、カチオン透過膜としては働いていないと考えられる。

### 4. 電極材料および測定機器

拡散層のカーボンシート(Carbon Sheet)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)は 10cm 角のシート状で 産業総合研究所から提供を受けた<sup>5)</sup>。このシートの重量は約 1mgcm<sup>-2</sup> で厚さは数μm、鉄で所望の大きさに切り出すことができる。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 (ASE5142) 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。Ni-sponge (C8N-14-ETC)は住友電工より購入した。AsA 水溶液あるいは KOH 電解液はピエゾポンプ(NITTO KOUKI UPS-112E, 35mL/min)により循環した。大気およびガスはダイアフラムポンプ(DENSO SANGYO HANDI PUMP DSC-2F-12W) により供給あるいは循環した。酸素濃度は DO/酸素計 (SATO TECH DO5510HA) により測定した。

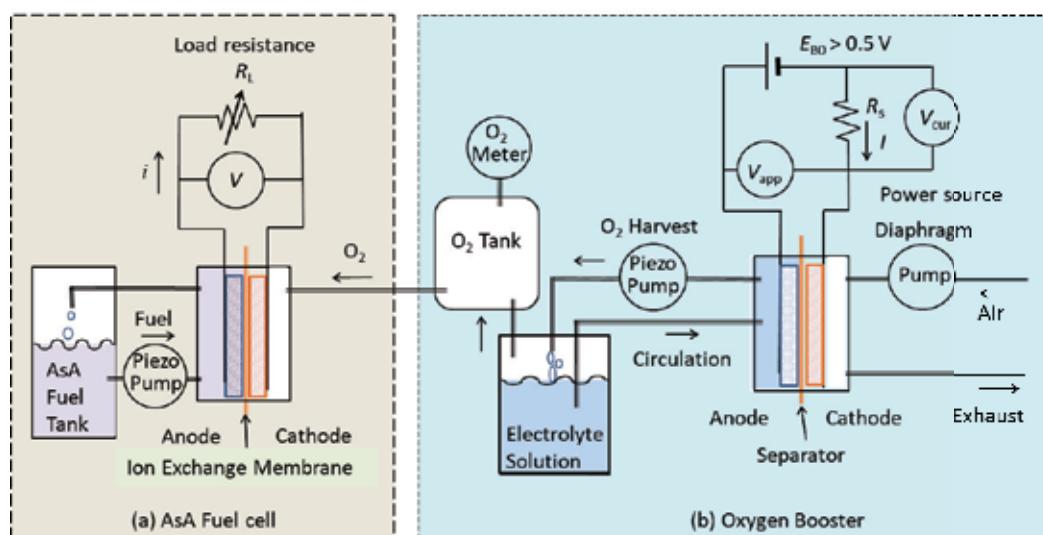


Fig.5 Schematic drawing of separate type  $O_2$  booster fuel cell system

## 5. O<sub>2</sub>ブースタによる燃料電池システム

AsA 燃料電池と O<sub>2</sub>ブースタを結合した最も初步的なセパレート型システムの概略図を Fig.5 に示す。O<sub>2</sub>ブースタも燃料電池もカソード反応は同じ酸素の還元反応で、Pt 触媒を用いた。Pt 触媒を用いた水素燃料電池では、カソード反応はアノード反応に比べ数万分の一程の速さで、効率はカソード反応によって律速されていると報告されている<sup>7)</sup>。従って、酸素を還元する Pt 触媒を 2 段に用いるのは、得策でないように思われる。セパレートタイプは、O<sub>2</sub>ブースタのアノードと燃料電池のカソード間には様々な素子があり、これらの幾つかを除いて簡単な構造にすることができる。O<sub>2</sub>ブースタのアノードは電解液が用いられ、燃料電池のカソードは大気あるいは酸素ガスが供給される構造で、この部分を一体化するには液相と気相を分離しなければならない。

### 5.1 気液界面(G/L Tub)を持つO<sub>2</sub>ブースタ

燃料電池(Fig.1) と O<sub>2</sub>ブースタ(Fig.4)を結合した気液界面を持つO<sub>2</sub>ブースタ燃料電池の構造を Fig.6 に示す。電解液が燃料電池のカソードにかかるないように、Fig.1 と Fig.4 を共に右に 90 度回転して上部が燃料電池、下部が酸素ブースタとした。中央の気液槽(G/L Tub)には、O<sub>2</sub>ブースタのアノード電極(Ni-sponge)が KOH 電解液に浸っており、液面上部の気相は燃料電池のカソードに接する。O<sub>2</sub>ブースタによって発生した酸素は G/L Tub に貯

められ、燃料電池に直接供給される。Fig.7 (a) に O<sub>2</sub>ブースタ燃料電池のセルと(b)周辺機器の写真を示す。セルの電極面積は 1cm<sup>2</sup>で、筐体は一辺 3cm の厚さ 5 mm のアクリル板で作製した。

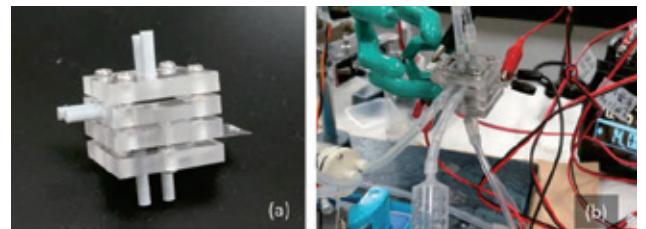


Fig.7 (a) O<sub>2</sub> booster fuel cell, (b) Photograph of experimental setup, 2 pipes at the top are for fuel inlet/outlet, 2 pipes at the side are from G/L tub, and 2 pipes at the bottom are from cathode of O<sub>2</sub> booster

Fig.6 の V1 と V2 を閉じ V3 を開いて O<sub>2</sub>ブースタを  $V_{app} = 1.95$  V で稼働したときの O<sub>2</sub>ブースタの電流( $i$ )と、G/L Tub の酸素濃度の時間応答を Fig.8 に示す。約 40 分で酸素濃度が 80%以上になった。電流の時間積分より求めた電荷量 300C から発生した酸素量は 17mL と見積もられる。この体積は、G/L Tub の容積が約 1mL、ポンプ、チューブおよび圧力調整用の注射器を合わせた全容積が約 10mL、測定中に数回燃料電池の出力特性を測定したため発生した酸素は幾分消費されているが、概して妥当な値である。

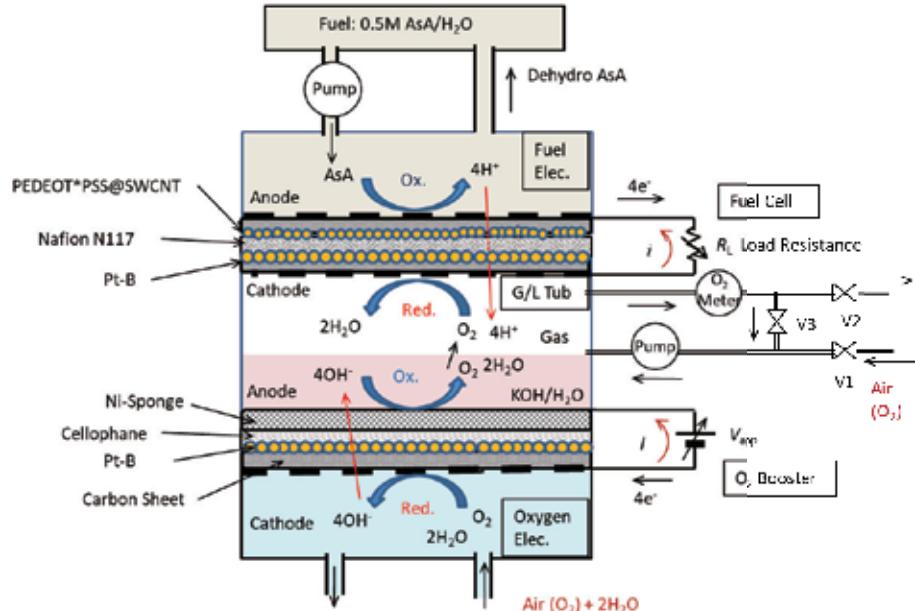


Fig.6 O<sub>2</sub> booster fuel cell system having Gas/Liquid interface tub (G/L Tub)

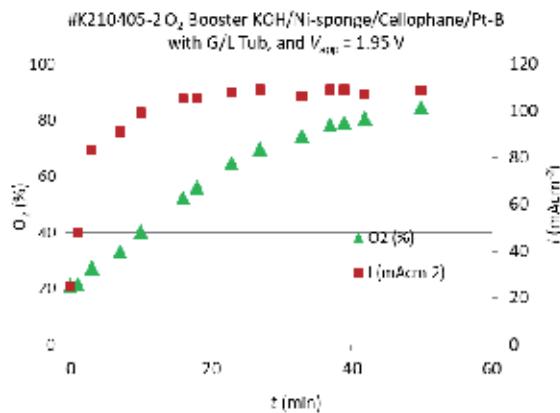


Fig.8 Time responses of  $O_2$  content at G/L tub and current ( $I$ ) of  $O_2$  booster fuel cell

## 5.2 気液 $O_2$ ブースタ燃料電池の酸素濃度に対する出力特性

G/L Tub 内の様々な酸素濃度における燃料電池の出力特性を Fig.9、また、 $E_0$ 、 $P_{max}$  および  $E_{max}$  の酸素濃度依存性を Fig.10 に示す。これらの結果から酸素濃度が高くなると出力は増加することが明らかとなった。特に、酸素濃度が 40%以下では  $P_{max}$  は酸素濃度に大きく依存し、高濃度では飽和傾向を示すことが判った。飽和の理由は、出力の律速過程が燃料の供給量、イオン交換膜の電導性などに起因することが想定される。また、Fig.6 に示す反応では、 $H_2O$  が G/L Tub に発生するスキームになっており、ここは電解液の槽なので  $H_2O$  の発生は反応を律速しないと考えられる。むしろ、 $O_2$  ブースタのカソードへの  $H_2O$  供給が反応を律速している可能性がある。

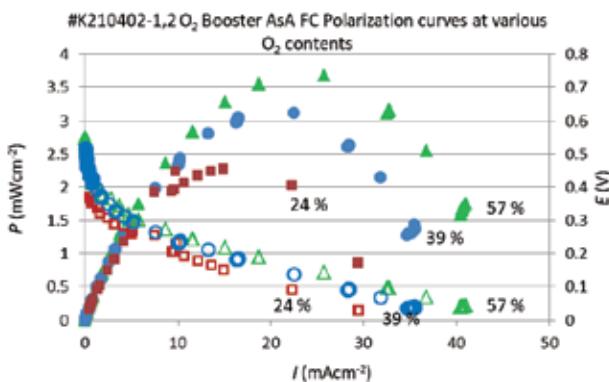


Fig.9 Polarization curves in  $O_2$  booster AsA fuel cell with G/L Tub, solid symbols: power ( $P$ ) and open symbols: cell voltage ( $E$ ), Red:  $O_2 = 24\%$ , Blue:  $O_2 = 39\%$ , Green:  $O_2 = 57\%$

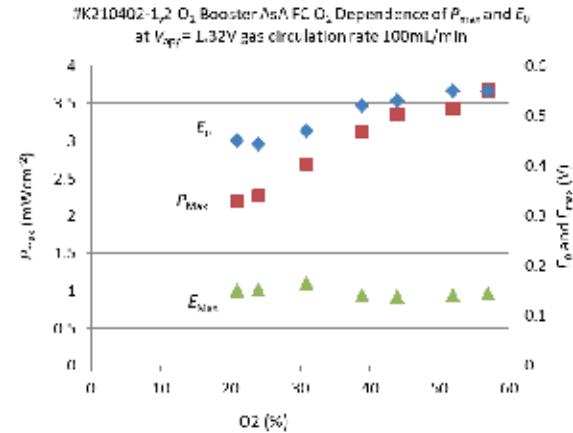


Fig.10  $P_{max}$ ,  $E_0$  and  $E_{max}$  of AsA fuel cell by  $O_2$  booster at  $V_{app} = 1.32V$

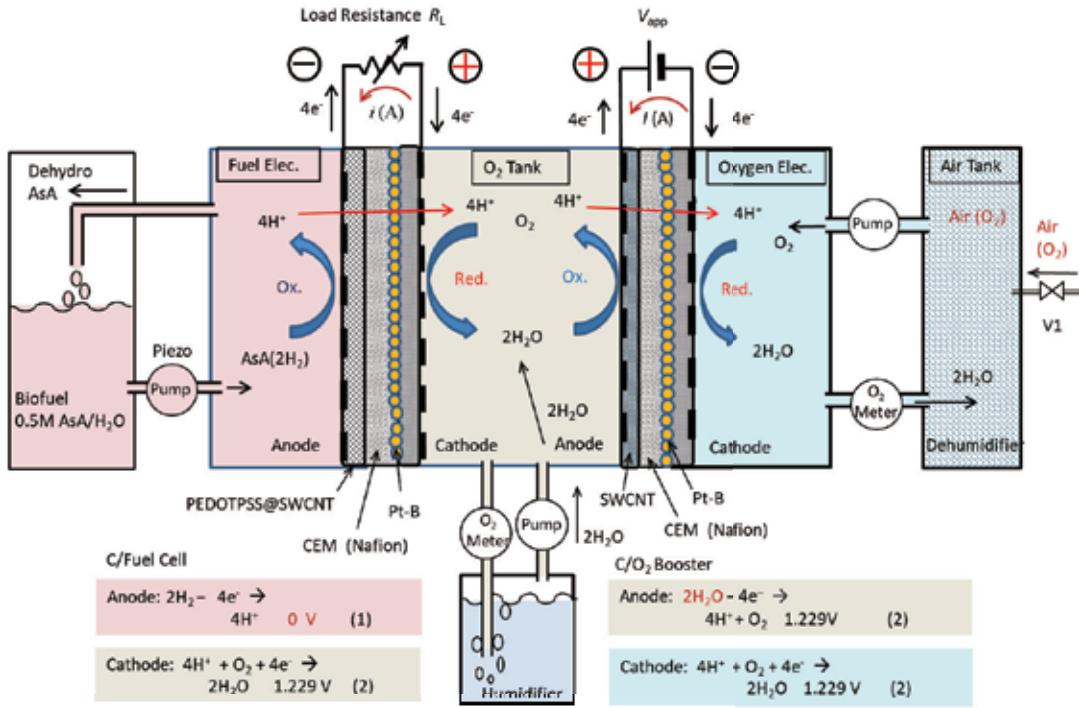
気液  $O_2$  ブースタ燃料電池において、気相を設ける大きい理由は、電解液 KOH がカソードに直接触れるときチオノン( $K^+$ )が Nafion に浸入して、プロトン( $H^+$ )とイオン交換が起こり、Nafion のプロトン導電性が著しく阻害され、出力が低下するためである。そこで、電解液を用いない  $O_2$  ブースタを作製した。他に、中空糸を用いた人工鰐により電解液槽から酸素のみをカソードに供給する方法も考えられる<sup>6)</sup>。

## 6. 高分子電解質 (Polymer Electrolyte) を用いた 気相 $O_2$ Booster 燃料電池システム

### 6.1 構造

電解液を用いる電気化学デバイスには液漏れによる劣化と安全上の問題があり、電解液の固体化は望ましい。しかし、一般に高分子固体電解質 (Polymer Electrolyte: PE) 中のイオンの移動度は電解液に比べ桁違いに小さいため、大電流を取り出す燃料電池には適していない。カチオノン (Cation; プロトン:  $H^+$ ) 透過膜の Nafion が高いイオン電導性を示すことから、水素燃料電池に多く使われている。そこで、Nafion を用いて気相  $O_2$  ブースタの可能性を探るため、Fig.11 のシステムを作製した。アニオノン交換膜も試したが、まだ良い結果は得られていない。

燃料電池と  $O_2$  ブースタにより左右から中央の酸素タンク( $O_2$  Tank)を挟む構造で、酸素のリザーバーとなっている。 $O_2$  Tank 内は気相のため、燃料電池と  $O_2$  ブースタは電気的に絶縁できるので都合がよい。燃料電池の電気化学反応式を Fig.11 に示すように、燃料がアノード触媒により酸化されて発生する  $H^+$  が Nafion を透過して  $O_2$

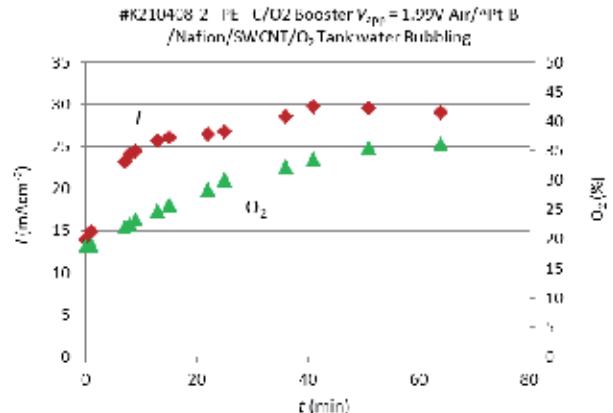
Fig.11 Polymer electrolyte C/O<sub>2</sub>Booster\*C/Fuel cell system

Tankへ移動し、O<sub>2</sub> Tank内の酸素によって還元されH<sub>2</sub>Oが生成する。そのH<sub>2</sub>OはO<sub>2</sub>ブースタのアノードで酸化され再びH<sup>+</sup>となってO<sub>2</sub>ブースタのカソードへ輸送、還元されてH<sub>2</sub>Oが生成する。Air Tankには乾燥剤を入れ、除湿してO<sub>2</sub>ブースタへ循環した。

重要なことは、O<sub>2</sub> Tank内をH<sup>+</sup>が直接移動できないため、燃料電池側からは一旦O<sub>2</sub>を還元してH<sub>2</sub>Oを経ることである。従って、O<sub>2</sub> TankのH<sub>2</sub>Oが少ない方が有利である。一方、O<sub>2</sub>ブースタ側から見れば、O<sub>2</sub> TankにO<sub>2</sub>を多く発生することが望ましいのでH<sub>2</sub>Oは十分補給しておく必要がある。つまり、システムの利得を上げるには、O<sub>2</sub> Tank内のH<sub>2</sub>Oの制御が重要である。この構造と反応の結果だけを見ると、O<sub>2</sub>ブースタは無駄のように思える。しかし、実際のO<sub>2</sub> Tankの酸素の還元は、色々な中間生成物が関与しており<sup>8</sup>、複雑であるが重要な機能が潜在していると思われる。

## 6.2 PE C/O<sub>2</sub>ブースタ特性

Fig.11のバルブV1を開放して、NafionをO<sub>2</sub>ブースタ(C/O<sub>2</sub> Booster)に用いたO<sub>2</sub> TankのO<sub>2</sub>濃度と電流Iの時間依存性をFig.12に示す。セロファン/Ni-sponge気液O<sub>2</sub>ブースタに比べ電流値は少ない。また、時間と共に酸素濃度は増加するが、電流が流れているにも拘らず、酸素濃度は約35%で飽和の傾向を示した。その理由は、判らないが後で議論する。

Fig.12 Time responses of O<sub>2</sub> concentration in O<sub>2</sub> Tank and I of PE C/O<sub>2</sub> Booster

バルブV1を開じた状態で、Air Tank内の酸素濃度と電流(I)の時間依存性をFig.13に示す。O<sub>2</sub> Tankの酸素濃度の増加の割合に比べ、Air Tankの酸素除去がスムーズに起こっている。このことから、C/O<sub>2</sub>ブースタは脱酸素装置としても利用できる。25分以降のレベルオフ電流が大きい結果は、高いV<sub>app</sub>によるカソードでの水素の発生が考えられる<sup>9</sup>。

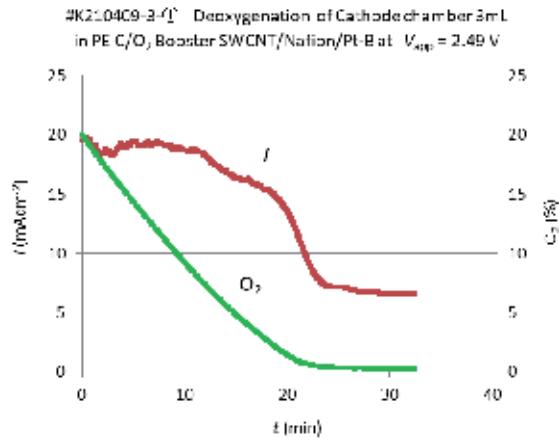


Fig.13 Time responses of  $O_2$  concentration in Air Tank and  $I$  of PE C/ $O_2$  Booster

### 6.3 PE C/ $O_2$ ブースタによる C/AsA 燃料電池の出力特性

$O_2$  Tank の  $O_2$  濃度に対する AsA 燃料電池の出力特性を Fig.14、また、 $E_0$ 、 $P_{max}$  および  $E_{max}$  を Fig.15 に示す。これらの結果より、PE C/ $O_2$  ブースタによっても気液  $O_2$  ブースタと同様に、酸素濃度を高くすることによって最大出力が増加することが判った。

以上の結果をまとめると、AsA 燃料電池のアノード触媒/PEDOT\*PSS@SWCNT/Nafion/カソード触媒 Pt-B を用いた系では  $O_2$  ブースタによって、酸素濃度を高くすれば出力が増加するが、酸素濃度が一定であれば供給量を多くしても出力は増加しないことが判った。これは大変興味深い結果で、その理由の一つを 2 章の最後に述べたが、反応速度論による定量的で合理的な説明があると思われる。

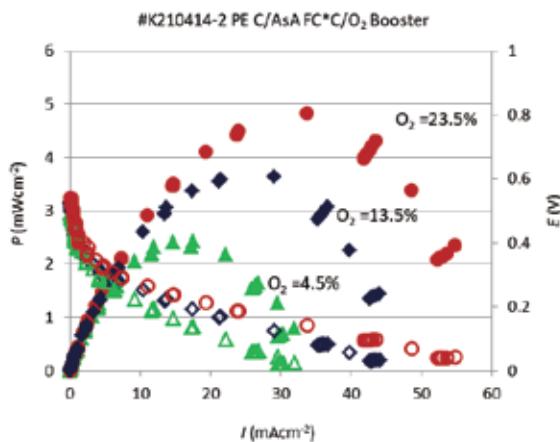


Fig.14 Polarization curves in C/O<sub>2</sub>Booster\*C/Fuel Cell at various  $O_2$  concentrations, Green:  $O_2 = 4.5\%$ , Blue:  $O_2 = 13.5\%$ , Red:  $O_2 = 23.5\%$

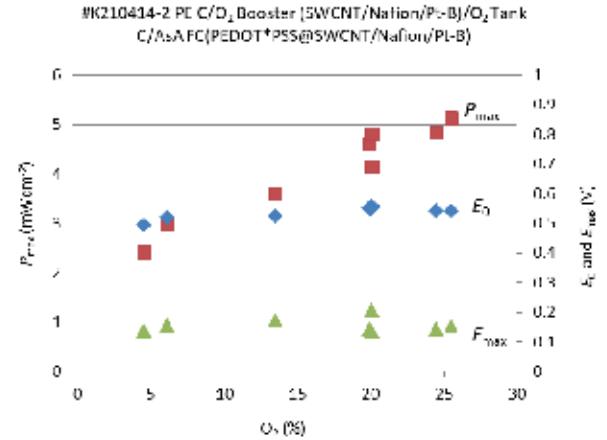


Fig.15  $O_2$  dependences of  $E_0$ ,  $P_{max}$  and  $E_{max}$  in C/O<sub>2</sub>Booster\*C/Fuel Cell system

細かい話になるが、Fig.14 と Fig.15 は  $O_2$  Tank の酸素濃度が低い側から、 $O_2$  ブースタを稼働して酸素濃度を順次高め、連続して出力特性を求めた結果である。ところが、同じシステムを用いても  $O_2$  Tank の酸素濃度のある条件で変化させて、出力特性を測定すると、最大出力が大きくバラつく結果が得られた。その結果を Fig.16 に示す。 $I_{max}$  は  $P_{max}$  のときの電流で、 $P_{max}$  のバラつきは電流値に起因することが判る。特に、酸素濃度が 20% 迂りでは、条件が変わると出力は 1.5 倍の違いが出た。普通、このような説明ができないデータは没にして、論文で議論することはない。しかし、 $O_2$  Tank 内での反応は、Fig.11 に示したように単純ではなく、O、H が複雑に絡んで様々な中間生成物が関与していると思われる。

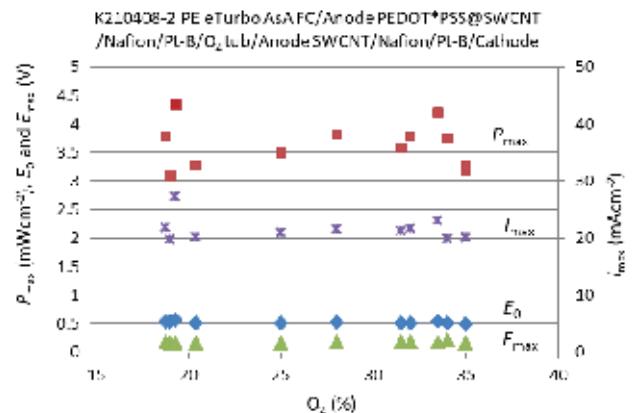


Fig.16 Variation of  $E_0$ ,  $P_{max}$ ,  $E_{max}$ , and  $I_{max}$  in C/O<sub>2</sub>Booster\*C/Fuel Cell

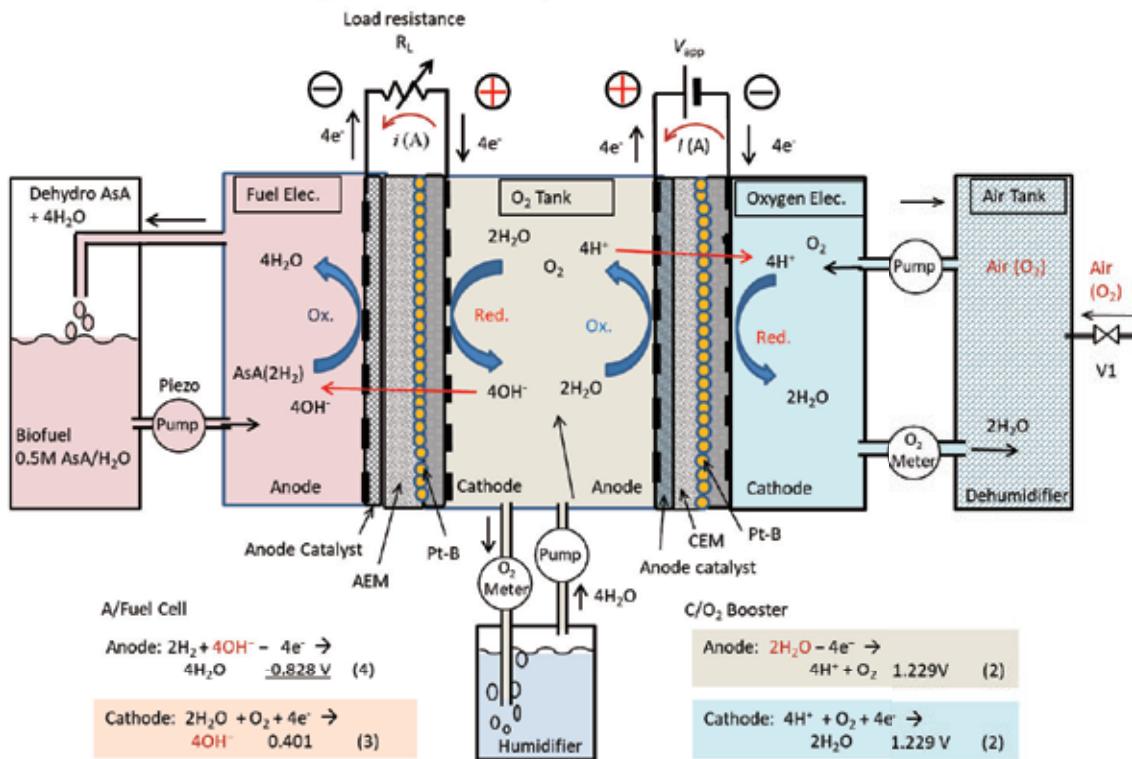
Fig.17 Polymer electrolyte C/O<sub>2</sub>Booster\*A/Fuel cell system

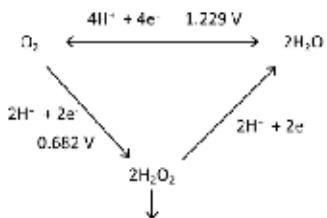
Fig.17 に O<sub>2</sub> ブースタにカチオン交換膜と燃料電池にアニオン交換膜を用いたシステム(C/O<sub>2</sub>Booster\*A/Fuel Cell)の構造と反応を示す。Fig.11 の C/O<sub>2</sub>Booster\*C/Fuel Cell と比較すると、C/O<sub>2</sub>Booster\*A/Fuel cell の O<sub>2</sub> Tank 内の反応は全く異なっており、H<sub>2</sub>O の供給は必須であることが判る。このことから類推して、A/O<sub>2</sub>Booster\*C/Fuel cell 構造では、O<sub>2</sub> Tank の脱水は不可避である。この様に、イオン交換膜の種類によって O<sub>2</sub> Tank 内の反応が異なり、燃料電池の出力にどのように影響するのか容易に計り知れない。全ての場合について O<sub>2</sub> ブースタの効果を検証する必要がある。

## 7. 今後の課題

最近のスーパーコンピュータを使った水素燃料電池の電極反応の解明によると<sup>8)</sup>、Fig.11 の反応式で示す「水素のアノード反応(1)は H<sub>2</sub> → H-H → 2H<sup>+</sup>の 2段階であるが、酸素のカソード反応(2)は O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub>H → H<sub>2</sub>O + O → H<sub>2</sub>O + OH → 2H<sub>2</sub>O の 4段階で、化学的に不安定な反応中間体を経て水になる」と記載されている。つまり、アノード反応に比べ、カソード反応が桁違いに遅い理由である<sup>7,8)</sup>。アニオン交換膜を用いると、酸素のカソード反応は Fig.17(3)に示す 2H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> →

4OH<sup>-</sup>のスキームがあり、この反応には Fig.17 (4)の水素と 4OH<sup>-</sup>のアノード反応が対となる。実際、水素燃料電池にアニオン交換膜を用いた例が殆どないのは、効率が良くないのかも知れない。

過酸化水素はロケットや内燃機関の酸化剤に用いられてきた経緯がある<sup>9)</sup>。しかし、爆発事故が起り開発は行われていない。素的には、燃料電池のカソードに供給すれば、酸化剤として働き出力が高くなると考えるかもしれない。しかし、Pt触媒の表面状態によっては、Fig.18 に示すように過酸化水素が発生すると報告されている<sup>10)</sup>。発生した過酸化水素は Pt触媒によって、更に分解されるので、その濃度が著しく高くなることはないとしている。従って、燃料電池のカソードに過酸化水素を用いることは、Pt触媒による O<sub>2</sub>の 4電子還元を抑える可能性があり、得策ではなさそうである。6.2 章の PE C/O<sub>2</sub>ブースタ特性のところで述べた O<sub>2</sub> Tank の酸素濃度の飽和、および Fig.16 に示す最大出力の大きいバラつきは過酸化水素が関係している可能性がある。

Fig.18 Pathways for reduction of  $O_2$  to  $H_2O$ 

一方、過酸化水素を酸素の貯蔵庫として利用する研究がある<sup>11)</sup>。これは使う際に、過酸化水素に触媒を働き、酸素を発生させる2段の仕組みになっている。また、過酸化水素は、水素燃料電池を用いて触媒と電解条件を整えれば合成できることが報告されている<sup>12,13)</sup>。水素燃料電池の酸素極と水素極の間に過酸化水素の発生槽を設け生成効率を格段に高めた報告があり<sup>12)</sup>、このアイデアは大変参考になる。

ここで提案してきた気相  $O_2$  ブースタ燃料電池では、 $O_2$  Tank の酸素は全てカソード側の大気に由来しており、燃料電池に大気中の酸素が供給できる構造にはなっていない。大気中の酸素に  $O_2$  ブースタによる酸素を上乗せする構造にできないか検討している。

燃料電池の高出力化は、基本的には触媒、イオン交換膜あるいはセル構造の改良・開発によって達成すべきである。また、化学反応は高温下で促進するため、実用上は廃熱利用あるいは加熱により高出力化が行われている。 $O_2$  ブースタは高温稼働の後に取り組む燃料電池の高出力化の一つと考えられる。我々のところでは、まだ、加熱による燃料電池のパフォーマンスについては研究を行っていないが、 $O_2$  ブースタと高温稼働を併用することによって相乗効果が期待できる。

## 8. おわりに

現在、国際的に持続可能な開発目標、Sustainable Development Goals (SDG)が掲げられ、科学技術のみならず社会活動に大きい流れが始まっている。産業、特に、巨大なエネルギーを扱う発電所、製鉄、製造業、運輸交通機関において脱炭素の技術開発に大きい期待と使命が課せられている。この様な状況下で、これまでエネルギーの媒体となっていた炭素から、エネルギー源の多様化が求められ、特に水素は期待が大きい。燃やすことは、最も手っ取り早くエネルギーを取り出す方法であるが、効率的には非常に悪い。燃焼を電気化学反応によって電気に変換する方法は、最も賢い方法で今後発展させていくべき方向である。この様な要請から、 $O_2$  ブースタによ

る燃料電池の高出力化は意味のある研究と考えている。

現在、白金に限らず、触媒材料はよく研究されているが、その詳細および制御はまだまだ判らないことが山ほどある。白金は優れた触媒材料であるが希少で、自然界にはもっと優れた酵素がある。酵素はセルロースでも何でも最終的には全て二酸化炭素と水にしてしまう。Artificial Intelligence(AI)ではなく Artificial Enzyme(AE)が開発できれば、医療を含めて未曾有の変革をもたらすことは容易に想像できる。

ここ数年、電気化学と燃料電池の研究に携わってきたが、調べれば調べるほど知らない・解らないことの多さが判ってきた。全て、納得がいくまで検証していくには、膨大な時間が掛かりそうで、しかも、その成果は低調になり、コストパフォーマンスは低下の一途をたどっている。しかし、革新的な成果を上げるには、最も重要な作業と考えている。

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

- 深尾吉照、「燃料電池とタービン・圧縮機」ターボ機械, **1977**, 54, 646-652.
- 山路禎三、「酸素富化膜」高分子, **1981**, 30, 187-192.
- 金藤敬一、山下絵理香、佐々誠彦、宇戸禎仁、「電解による脱酸素装置の作製と湿度調整」大阪工業大学紀要 **2020**, 65(2), 51-60.
- 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 (2), 13-24.
- 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(1), 61-70.
- 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(1), 51-60.
- 深沢大志、梅武、鈴木直俊、「燃料電池向け触媒層の省白金化技術」東芝レビュー、**2013**, 68(4), 54-57.
- 杉野 修、「燃料電池の電極表面反応の謎に挑む」

京算百景、**2016**, 16, 1-4.

- 9) 過酸化水素 - Wikipedia,  
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%81%8E%E9%85%B8%E5%8C%96%E6%B0%B4%E7%B4%A0>
- 10) 小久見善八、「固体高分子形燃料電池の現状と  
課題」*HORIBA Technical Reports*, **2005**, No.30,  
26-31.
- 11) [http://eclab.kz.tsukuba.ac.jp/study/theme/chiba/new\\_research.pdf](http://eclab.kz.tsukuba.ac.jp/study/theme/chiba/new_research.pdf)
- 12) 山中一郎、「燃料電池型反応器を用いる H<sub>2</sub> の  
直接酸化による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成」*Electrochemistry*,  
**2006**, 76 (1), 69-73.
- 13) Yamanaka, I., Onisawa, T., Hashimoto, T.,  
Murayama, T., “A fuel-cell reactor for the direct  
synthesis of hydrogen peroxide alkaline solutions  
from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>”, *ChemSusChem*, **2011**, 4 (4),  
494-501.

