

大出力グルコース燃料電池の作製

金藤敬一*・宇戸禎仁

工学部 生命工学科

(2021年11月29日受理)

Fabrication of High-Power Glucose Fuel Cells

by

Keiichi KANETO*, and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

(Manuscript received 29, Nov. 2021)

In this paper, we describe the fabrication of high-performance glucose fuel cells. The cells are composed of glucose/KOH/PEDOT*PSS, PtRu, and SWCNT composites (anode)/anion exchange membranes (cellophane, and cellulose dialysis)/Pt-Black (cathode)/Air blow. The output characteristics of the cells are examined as a function of concentrations of glucose, KOH and oxygen. Furthermore, it is reported that the maximum power density (P_{\max}) is not dependent on the oxygen concentration at $O_2 > 10\%$. Hence, the result indicates the rapid cathode reaction and rate-limiting anode reaction. Specifically, $P_{\max} > 50 \text{ mWcm}^{-2}$ is obtained with an open circuit voltage 0.95 V. To date, this corresponds to the best result at the optimized condition of 0.1M glucose, KOH > 1M. The performances of glucose and a few saccharides fuel cells are discussed by considering the reducibility of saccharides. It is demonstrated that the single cell with an electrode area of 1 cm^2 and 2.2 g D-glucose turns a solar motor fan for 6 h. To start the motor an initial voltage > 0.6 V and constant current > 25 mA are required. Additionally, the anode reaction of glucose and energy conversion efficiency are discussed based on the reaction schemes of chain glucose (aldehyde) to gluconic acid using the released charge and energy generated during the running motor and/or discharge via appropriate load resistances.

キーワード ; 燃料電池、グルコース、糖類、最大出力、導電性ポリマー、酸素ポンプ、単層カーボンナノチューブ、セロファン、透析膜

Keyword ; Fuel cell, Glucose, Saccharides, Maximum output power, Conducting polymer, Oxygen pump, SWCNT, Cellophane, Dialysis membrane

1. はじめに

南極大陸の氷床 3000m から掘り出した氷から、およそ 10 万年周期で気温が変化してきたことが判った¹⁾。これは、「ミランコビッチサイクル」と呼ばれ、その間、海面が 100 m 上下した²⁾。現在の地球温暖化はミランコビッチサイクルの気温の上昇期にあるが、二酸化炭素の増え方は過去の状況とは大きく違っている。それは、人類が化石燃料を大量に消費していることが原因と考えられている。つまり、化石燃料は光合成によって数億年間蓄積してきた太陽エネルギーで、これをここ百年の間にマッチに火を着けるように燃焼させているので、かつてない温暖化に至っている。

人類のエネルギー消費が地球規模の気候変動にどの程度関与するかは判らないが、真剣に脱炭素あるいはカーボンニュートラルに取り組む必要がある。カーボンニュートラルの定義およびその達成方法については、資源エネルギー庁のホームページ³⁾に説明されている。我が国の電力供給に占める化石燃料の割合は 2020 年には約 67% で、原子力発電はかつて 25% 以上あったが、福島原発事故以来 6% になった⁴⁾。水力、風力など自然エネルギーの割合は 23% で、その内太陽光は 8.5% に上昇した。電力以外に製鉄や交通機関に費やされる化石燃料もあり、カーボンニュートラルを達成するには、大変な技術開発が要求されることは明らかである。人類が使うエネルギーサイクルを森や海の生態系の中に取り込むことがベストであろう。

その方法に人工光合成⁵⁾やバイオ燃料電池がある。人工光合成は葉緑素の働き模倣して、光を使って CO_2 と H_2O からデンプンを合成する、あるいは、 H_2O を光触媒によって H_2 と O_2 に分解し(Water splitting)、更に CO_2 を H_2 で還元し、オレフィンを合成するなどである。バイオ燃料電池はアルコールやグルコースを電気化学的な酸化によって直接電力に変換し、反応生成物を光触媒によって、元のバイオマスに還元するエネルギーサイクルである。更に、デンプン、セルロースやパルプなどのバイオマスを燃料に利用するには、今のところ生物の力を借りて糖類、アルコールまで分解しないと利用できない。

この論文は学生が卒業研究、あるいは専門外の技術者が(グルコース)燃料電池の研究を始める切掛けになることを想定して解説した。十分理解して実践して貰えれば、博士論文にも匹敵する内容である。燃料電池の研究には大掛かりな装置と基礎知識が必要と思われるが、簡単な装置と一寸したアイデアで画期的な成果が得られる、目からウロコの内容とした。

2. 燃料電池と太陽電池

NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ⁶⁾によると、2020 年ではセル電圧 0.659 V at 1.14 Acm⁻²、貴金属量 1 gkW⁻¹、4 kWL⁻¹を、2040 年にはシステム出力 80 kW(net)、高温 (120°C) 作動で 0.85V@最大負荷点、更に、極低貴金属化(0.03 gkW⁻¹)の目標が掲げられている。現状の水素燃料電池の最大出力密度は 750 mWcm⁻²である。

太陽は、地表に面積 1 m²当たり 1 kW のエネルギーで降り注いでいる。太陽電池の性能は変換効率(%)で表現され、パネル 1 m²当たりの発電量を太陽光のエネルギー 1 kWm⁻²で割ったものが効率になる。高効率の単結晶系で約 20%である。従って、1 cm² 当たりになると約 20 mWcm⁻²で、しかもこれはパネルに太陽光が垂直に入射するときである。ソーラーカーはなかなか実用化されないが、水素燃料電池車は性能がいいことが判る。ただ、水素は液化し難く常温では体積が大きいガスであることが問題である。水素燃料電池車は、 CO_2 を排出しないと云われるが、水素は天然ガスを水蒸気で改質して製造されているので、もともとは化石燃料である。カーボンニュートラルの主旨からすると、水素の製造方法を考えなければならない。

水素の欠点を補う燃料としてバイオマスが注目されている。バイオマス⁷⁾とは、生物資源(bio)の量(mass)を表す概念で、「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」とされている。即ち、「太陽エネルギーを使って水と二酸化炭素から生物が光合成によって生成した有機物であり、私たちのライフサイクルの中で生命と太陽エネルギーがある限り持続的に再生可能な資源である。石油等化石資源は、地下から採掘すれば枯渇するが、植物は太陽と水と二酸化炭素があれば、持続的にバイオマスを生み出すことができる。このようなバイオマスを燃焼させた際に放出される二酸化炭素は、化石資源を燃焼させて出る二酸化炭素と異なり生物の成長過程で光合成により大気中から吸収した二酸化炭素であるため、バイオマスは、大気中で新たに二酸化炭素を増加させない、カーボンニュートラルな資源と言われている。」

バイオ燃料電池はカーボンニュートラルの観点だけでなく、体内のエネルギー通貨であるグルコースや廃棄物の尿素などを人工臓器の電源として利用することができる。また、ジュースやアルコール飲料などは災害などの非常事態に身近にある燃料として、情報機器の電源に用いることもできる。

3. バイオ燃料電池

バイオ燃料電池には Fig.1 に示すように、セルの構成要素によって分類される。例えば、グルコース燃料電池には、触媒は酵素あるいは貴金属なのか、貴金属なら電解質としてカチオン交換膜なのかアニオン交換膜なのか、など種類は多い。最終的には最も効率がよい構成になるが、研究が進展すれば別の方式が良くなる場合もあり、できるだけ多様な構成で研究するのがよい。ここで扱うグルコース燃料電池は、Fig.1 の非酵素、貴金属、アニオン交換膜およびセロファン、直接型、燃料は糖類である。

概して、良く燃えるものは燃料として優れている。都市ガス（メタン）はよく燃えるが、直接燃料として利用できる効率の高い触媒がないため、水素に改質して、実質的に水素燃料電池として用いられている。例えば、都市ガスや液化石油ガス(LPG)は改質装置と併設して定置型の燃料電池として実用化されている（エネファーム）。車載用に天然ガスを利用するには、圧縮あるいは液化に加え改質する必要があり開発対象となっていない。アルコールには、アニオン交換膜を用いた直接型の貴金属 PtRu 触媒が高い触媒活性を持つことから⁸⁾、ポータブル型のエタノール燃料電池が実用化されている。それでもアルコールを水素に改質した方が、高い出力が得られることから、日産のバイオエタノール燃料電池車にはこの方式が採用されている⁹⁾。

バイオ(グルコース)燃料電池の最大出力は、世界的にどの程度なのか、インターネットで「glucose fuel cell power density」を検索すると、26.6 mWcm²がヒットし

た¹⁰⁾。これは0.5M Glucose, 6M KOH, 70°C 3次元のAu/Ni form を触媒に用いアニオン交換膜、アルカリ電解液の直接型燃料電池である。室温 23 °Cでは、出力は70 °Cの半分以下で 10 mWcm²である。この値は PtRu を用いた最大出力の20 mWcm² より小さく、条件を合わせば、世界記録とは言い難い。しかし、白金を使用しないグルコース燃料電池の出力としては世界最高と主張している。何れにしても、20~30 mWcm²がグルコース燃料電池の現時点での世界最高出力となる。

ソニーがかつて商品化した酵素型グルコース燃料電池¹¹⁾の最大出力は 1.5 mWcm² で、ウォークマンを駆動したと報告している。酵素は触媒活性が燃料と酸素に対して選択的になるので、イオン交換膜が不要になり、セルの構造がシンプルになる。さらに、この例では燃料および酸素をポンプで循環しない受動型(passive, quiescent)セルによる出力である。能動型(active)セルは、燃料と酸素をポンプで強制的に供給するもので、大きい出力が得られる。つまり、長期安定性が保証できれば、最大出力が数 mWcm²以上あれば商品化が可能である。

アニオン交換膜を用いた直接型エタノール燃料電池⁸⁾では、58 mWcm²が報告されており、これらの最大出力は水素燃料電池と比較して一桁以上小さい。つまり、バイオ燃料電池は、出力の観点から水素改質型にする方が有利と言える。しかし、大きい電力を必要としない電源としては、直接型がコンパクトで構造もシンプルで良い。もう一つ重要なポイントはエネルギー密度で、単位重量当たりにすると水素が最も高い。

バイオ燃料電池 (Non-Hydrogen Fuel Cells)

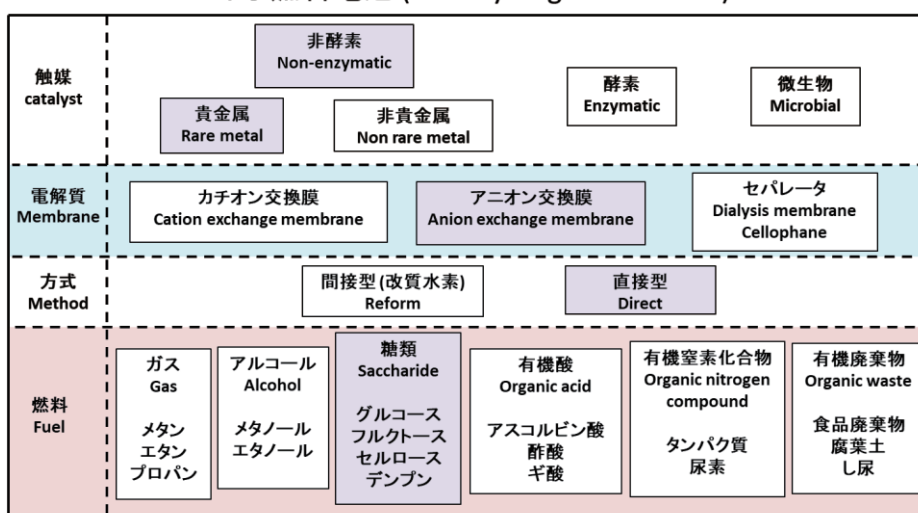


Fig.1 Various components of biofuel cells except for the hydrogen fuel cell

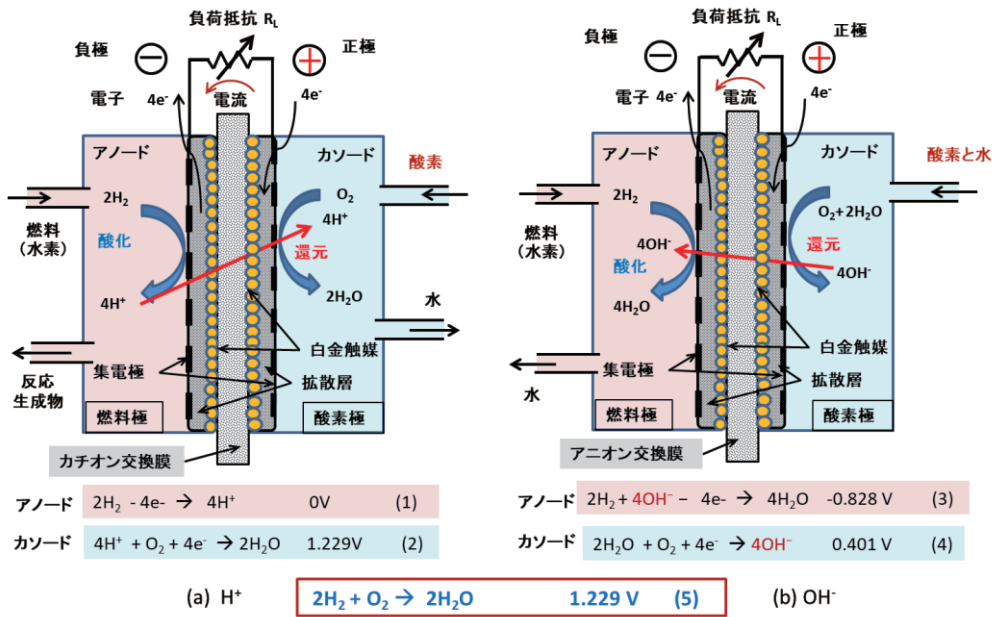


Fig.2 Fuel cells and electrochemical reactions for (a) H⁺ and (b) OH⁻ schemes

4. 燃料電池の電気化学反応

燃料電池の基本的な構造とその電気化学反応を Fig.2 に示す。ここでは燃料として水素を例にしているが、酸化は電子の脱離反応であるからプロトン(H⁺)の発生機構は、バイオマスの酸化も基本的に同じである。Fig.2 (a)は(1)で示すように燃料極(アノード)で水素が酸化され H⁺となり、カチオン交換膜を透過して酸素極(カソード)へ移動し、(2)で示すように O₂ を還元して H₂O になる反応である。電池でも電解でも、酸化はアノード反応、還元はカソード反応という。Fig.2 (b)は酸素極で H₂O と O₂ が還元(4)されて水酸化イオン(OH⁻)となり、OH⁻はアニオン交換膜を透過して燃料極へ移動、そこで燃料の水素を酸化(3)して H₂O を発生させる。(1)の水素の標準イオン化電位を基準として、それぞれの反応の電極電位を示す。イオン交換膜によって、燃料極と酸素極の反応は全く異なるが、全体の反応は (5)に示すように、水素の酸化で起電圧も同じ 1.229 V である。

燃料に有機酸のアスコルビン酸を用いる場合は、プロトン系の酸性電解液となるのでカチオン交換膜を用い、カソード反応は(2)となる。グルコースはアルカリ電解液を用いると酸化され易いことから、アニオン交換膜を用いたカソード反応は(4)となる。この二つのカソード反応は、同じ白金触媒でも触媒活性が全く違うので、今回、出力の酸素濃度依存性が異なることが判った。

5. 出力の律速要因

燃料電池は Fig.3 に示す化学エネルギーを電気エネルギーに変換する発電システムである。電子は原子間の接着剤(Bond)で、触媒が酸化を促進して電子を除去すればイオンになる。この反応は腐食で、触媒が無ければ非常に遅い反応である。イオンの周りを水分子が取り囲み水和して水に溶解する。セル内は電子が剥がれた水和イオンが流れ、外部回路は電子が移動する出力部分である。

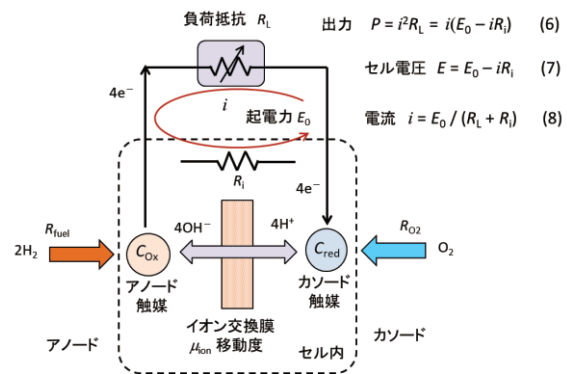


Fig.3 Fuel cell system

外部から制御できる要素は、燃料と酸素の供給量、それぞれ R_{fuel} と R_{O2}、および負荷抵抗(R_L)である。触媒の活性 (C_{ox}, C_{red})、イオン交換膜のコンダクタンス(G_{ion})、集電極などの抵抗(R_{wire})はセル固有の内部抵抗(R_i)と見做すことができ、(9)式で表せる。

$$R_i = \frac{A}{C_{OX}} + \frac{B}{C_{red}} + \frac{M}{G_{ion}} + R_{wire} \quad (9)$$

但し、A, B, M は定数である。起電力(E)は原理的に燃料と酸化剤を与えれば決まる。電流(i)は Fig.3 の(8)式で示すように R_L で制御できることから、セル内部の化学反応を負荷抵抗でコントロールすることができる。これは電気分解(電解)で、印加電圧によって化学反応をコントロールするのと同じである。

(6)および(7)式で示すように、出力(P)およびセル電圧(E)を大きくするには R_L を小さくすればよく、そのためには、(9)に示すように触媒活性を大きくし、イオン交換膜のコンダクタンスを大きく、集電極の抵抗を下げることである。これらのどの要素が出力を律速しているのかを探すには、基本的な実験として出力の**負荷抵抗**および**燃料・酸素の供給量依存性**を測定して、律速要因を見つけそれを最適化することである。

6. セルの構造と測定装置

セルは、Fig.4 に示すようにセパレータの両面にアノード電極とカソード電極で密着させたコアラミネートを、集電極とアクリル板の管体で挟み、ガスケットにより密封した。持続して出力特性が測定できるように、セルは燃料と空気を循環できるアクティブタイプの構造とした。両電極と集電極の間に電解液と酸素ガスが透過できるように、カーボン織布あるいはカーボンシートを配した。

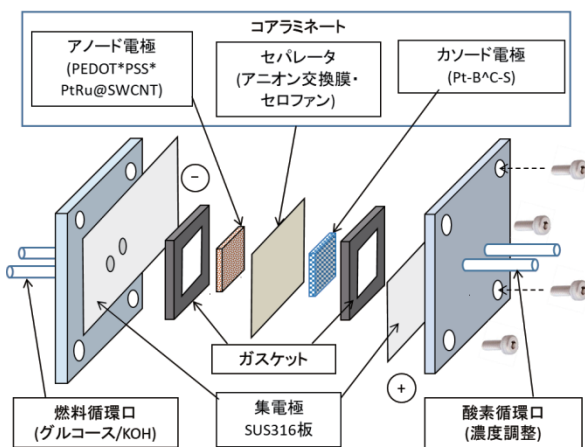


Fig.4 Structure of active type glucose fuel cell

Fig.5 は燃料電池の出力特性を測定するためのシステム、Fig.6 はその写真である。グルコースの KOH 電解液

を燃料タンクからピエゾポンプによりアノードへ約 2 mLmin⁻¹ で循環させた。これは水滴一個が約 1 秒に落ちる速さである。酸素濃度を 0.2~100 %まで変えられる酸素ポンプ¹²⁾により 50~100 mLmin⁻¹ の割合でダイヤフラムポンプによりカソードへ循環により供給した。 R_L は∞から 10k, 5k, 2k, 1k, 500, 200, 100, 50, 20, 10, 0 Ωまでロータリースイッチで変化させ、 i の測定には 1 Ωのシャント抵抗に現れる電位差(V_{RS})から求めた。 E と i を AD 変換器データロガーで記録した。デジタルデータを表計算により、 E および P の i 依存性から出力特性(ポラリゼーション特性)を求めた^{13,14)}。

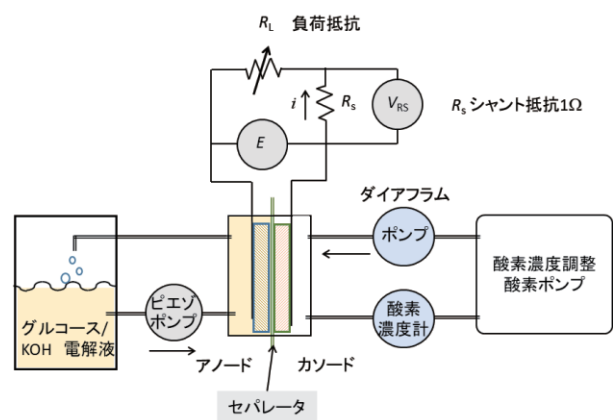


Fig.5 Experimental setup for measurement of output characteristics of glucose fuel cells

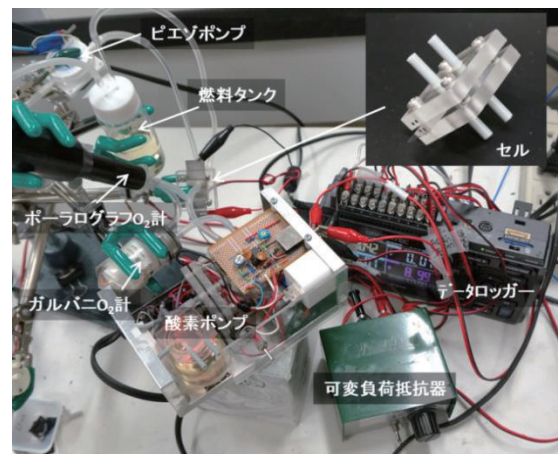


Fig.6 Photograph of fuel cell system

7. 電極材料と計測機器

カーボンシート(C-S) ; TORAY INDUSTRIES INC.の TGP-H-060 (厚さ 0.19 mm) に触媒の白金黒 Pt-B (Pt-B の重量は 1 mgcm⁻²)、Pt/Ru (50/50, 1 mgcm⁻²)を塗布した拡散

層付きの触媒電極、および、ペースト状の Pt/Ru(50/50)触媒は(株)ケミックスから購入した。Fig.7(a)に示す導電性高分子 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。Fig.7(b)および(c)の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)シート^{15,16)}は産業総合研究所から提供を受けた。シートの重量は約 1 mgcm²で厚さは数μm、鋏で所望の大きさに切り出すことができる。アノード(およびカソード)電極と集電極の間に挟むカーボンファイバー織布(Carbon cloth CC Plain: Fig.7 (d))は Fuel Cell Earth から購入した。アニオン交換膜の Miyatake AEM は山梨大学より提供を受けた。A-5142 と A5452 は (株)アストムから購入した。セロファン(PT-50) は Futamura Chemical Co, Ltd より試供された。透析膜(Dialysis; Cellulose Tubing)は三光純薬(株)のサイズ ; 27/32、厚さ 48 μm を用いた。

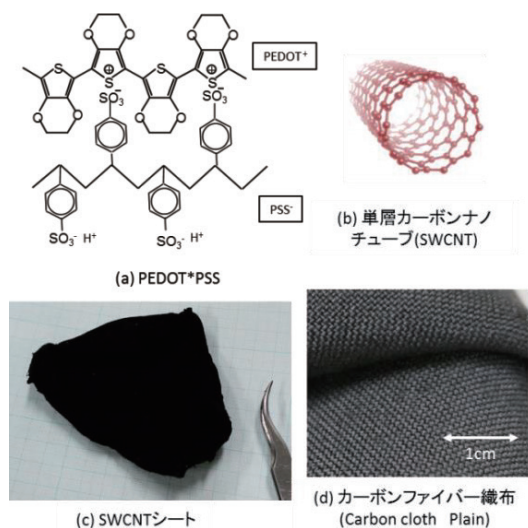


Fig.7 Electrode materials used for catalysts

カソード触媒は全て拡散層付き Pt-B⁺C-S を用いた。アノード触媒は拡散層付き①PtRu⁺C-S、PtRu ペーストを SWCNT シートに塗布した②PtRu@SWCNT、PEDOT*PSS と PtRu ペーストを混合したインクを SWCNT に塗布した③PEDOT*PSS&PtRu@SWCNT、および、Carbon cloth に塗布した④PEDOT*PSS&PtRu@Carbon cloth を用いた。アノード触媒 PtRu の重量はいずれも約 1 mgcm²である。PEDOT*PSS と PtRu を混合した容積比は 2:1 とした。

酸素濃度はポーラログラフ式 DO/酸素計 (気体/水中溶解酸素両用 SATO TECH DO-5510HA) およびガルバニ式酸素濃度系 ICHINEN JIKO JKO-25L3 により測定した。電解液の循環は小型の圧電ポンプ NITTO KOHKI UPS-112E, 35mL/min、ダイアフラムポンプは DENSO SANGYO

HANDI PUMP (Air and Liquid: DSC-2F-12W) を用いた。セル電圧および電流は(株)GRAPHTECH のデータロガー GL240 により測定および記録した。

8. 出力特性

燃料電池に供給する燃料および酸素は多い程、最大出力は増加することは当然であるが、原理上そうでない場合もあり、また、コストパフォーマンスの観点から最適値を供給することが重要である。Fig.3 の燃料電池システムにおいて、出力の R_L 、グルコース濃度、電解液濃度および酸素濃度、更に、触媒とセパレータ依存性について述べる。

8.1 負荷抵抗依存性

Fig.5 の R_L を $\infty \sim 0 \Omega$ までロータリースイッチでステップダウンして得られた E と i の時間応答を Fig.8 に示す。 $R_L > 100 \Omega$ では、その抵抗値に切り替わった後に電流の減衰は少ないが、 $R_L < 100 \Omega$ では電流の減衰が大きくなる。ここでは、これを拡散による緩和と呼び、この原因については後で考察する。

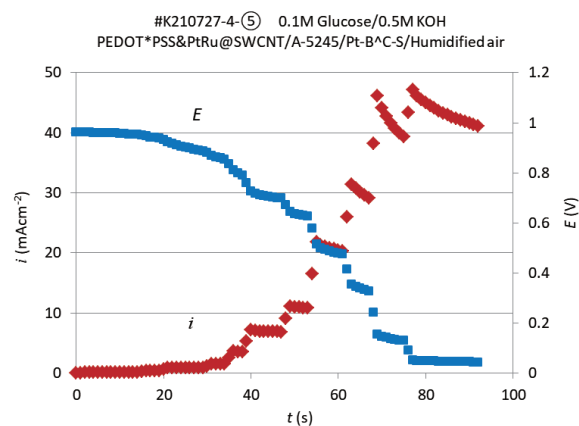


Fig.8 Time responses of E and i during stepdown of R_L

グルコース燃料電池の典型的な分極曲線(Polarization curve)を Fig.9 に示す。これは Fig.8 から i を横軸に E と P を縦軸にプロットしたグラフである。分極曲線の起電力 E_0 、最大出力 P_{max} 、とそのセル電圧 E_{max} 、電流 I_{max} 、および最大電流 $Max I$ の定義を Fig.9 に示す。 $P_{max} = E_{max} \times I_{max}$ である。 E_0 は $R_L = \infty$ 、即ち、 $i = 0$ の無負荷の開放電圧である。また、 $R_L = 0$ での電流は短絡電流(i_s)と呼ばれ、Fig.3 (8)から $i_s = E_0/R_L$ である。Fig.9 の E_x と P_x の矢印は、負荷抵抗を切り替えた直後から電流(電圧)が時間経過によって低下していく過程を示してある。

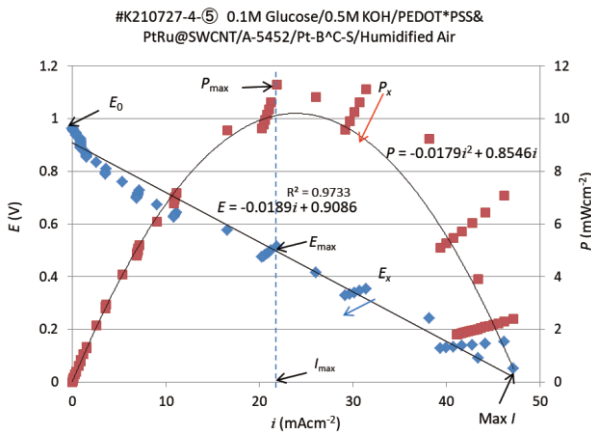


Fig.9 Polarization curves in glucose fuel cell using anode catalyst of PEDOT*PSS&PtRu@SWCNT

Fig.9 の E の線形近似式と Fig.3 (7)から $E_0 = 0.9086$ V、 $R_i = 18.9 \Omega$ が求まる。また、 P の 2 次曲線近似式と Fig.3 (6)から $E_0 = 0.8546$ V、 $R_i = 17.9 \Omega$ が得られる。双方の近似曲線から得られた値はほぼ一致する。極端に言えば、電池の E_0 と i_s を測定すれば、それぞれ Fig.3 (6)と(7)から分極曲線が得られることになる。しかし、実際には、セルの内部では燃料や酸素、イオンの拡散律速により Fig.8 で示すように i は時間と共に変化する。即ち、 R_i は一定値ではない。

この拡散律速は、例えば、アノード触媒表面への燃料分子、イオン交換膜へのイオン出入り、あるいはカソード触媒への酸素あるいは水の拡散など、色々な箇所と要因で起こる。この要因が特定できれば出力向上の対応が可能になる。カチオン交換膜を用いたアスコルビン酸燃料電池ではこの傾向は小さい¹⁷⁾。アスコルビン酸燃料電池の E_0 は約 0.6 V で、電流密度はグルコースとほぼ同じ値であるが、最大出力は約半分である。

8.2 出力のグルコース濃度依存性

P_{max} , E_0 および E_{max} のグルコース濃度依存性を Fig.10 に示す。Fig.10 では E_0 , E_{max} の細かい差は判りにくいので、 I_{max} と共に Table 1 にそれらの数値を示す。この実験ではセパレータにセロファンと Miyatake AEM を重ねて用いた(クロスオーバーを避けるため)。グルコース濃度が高い程、 E_0 , P_{max} は増加する筈であるが、グルコース濃度 0.1 M で最大値を示し、それ以上で減少することが判った。最大値を示す原因はいろいろ考えられるが、後で述べるように、主にグルコースがクロスオーバー(セ

パレータを通り抜ける)するためである。これは典型的な結果で、濃度依存性はアノード触媒やセパレータにも依存する。

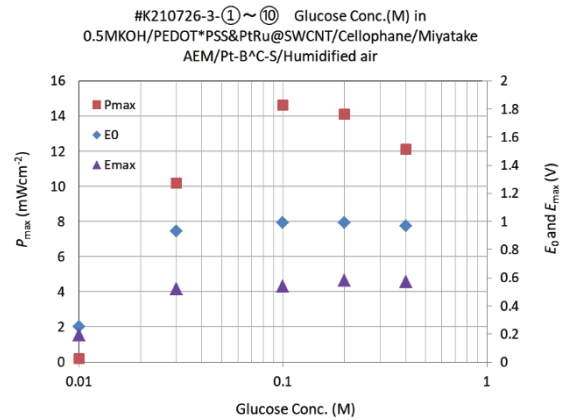


Fig.10 Glucose concentration dependences of P_{max} , E_0 and E_{max} .

Table 1. Glucose concentration dependence of E_0 , P_{max} , E_{max} and I_{max} .

Glucose Conc. (M)	E_0 (V)	P_{max} (mWcm ⁻²)	E_{max} (V)	I_{max} (mAcm ⁻²)
0.01	0.252	0.21	0.19	1.1
0.03	0.930	10.2	0.52	19.8
0.1	0.993	14.6	0.54	28
0.2	0.990	14.1	0.58	24
0.4	0.970	12.1	0.57	21.6

燃料や酸素がクロスオーバーすることが問題になるのは、アノードとカソードに同じ触媒を用いる場合である。例えば、酸素極にグルコースがクロスオーバーしてくると、そのグルコースは直接カソード触媒で酸化されるため、その分起電力は低下し電流は外部回路を流れなくなる。極端な例を挙げれば、セパレータを除けば、アノードとカソードは同じ電位となり起電力は発生しない。この点、酵素は選択性が高い触媒なので問題が少ない。

セロファンは浸透膜として、浸透圧の実験で用いられるが、純水だけを透過する訳ではない。今回の実験で、イオンだけでなくグルコースのような大きい水溶性の分子も透過させることが判った。セロファンは構成ユニットが糖類のセルロースと類似のポリマーで、吸湿性が高くグルコースが水和して僅かに透過することが考えられる。水によく溶ける溶質はセロファンや透析膜を透過すると考えた方がよい。また、アニオン交換膜もアニオンだけを透過する訳ではなく、カチオン、グルコースや酸素も透過する。その透過係数の値が大きく違うことで、機能が

発現している。燃料電池の出力を上げるには、クロスオーバーの小さい材料と如何にそれを下げる構造にするかにかかっている。

8.3 KOH 濃度依存性

グルコースの水溶液は、中性で電離しないので電気を通さない。そこでグルコースをアルカリ、酸性あるいは塩との溶液として導電性を付与する⁷⁾。グルコースに対してアルカリ電解液が多く使われており、これは OH⁻イオンが周りに多くある溶液の中で、グルコースの H⁺が脱離し易くなり触媒活性が高くなると考えられる。Fig.11 に E_0 と P_{max} の KOH 濃度依存性を示す。ここで、 E_0 は線形、 P_{max} は対数目盛である。 E_0 は 0.2 M 以上でほぼ飽和して 0.95~0.98 V になる。一方、 P_{max} は、KOH の濃度が約 0.2 M 以上で傾きが緩やかになるが、濃度が高い程大きい結果が得られた。恐らく飽和濃度(20 °Cで 20 M)まで増加すると推定できる。

Fig.11 より P_{max} は KOH の濃度のほぼ 1/2 乗に比例することが判った。KOH のような強アルカリ電解液の電離度は溶質の濃度にはほぼ比例するが、高濃度になると飽和の傾向を示すことから、 P_{max} は電解液の電導度に直接依存していると考えられる。KOH 電解液の濃度と電導度の関係を明らかにすれば、詳細なメカニズムが明らかになるであろう。

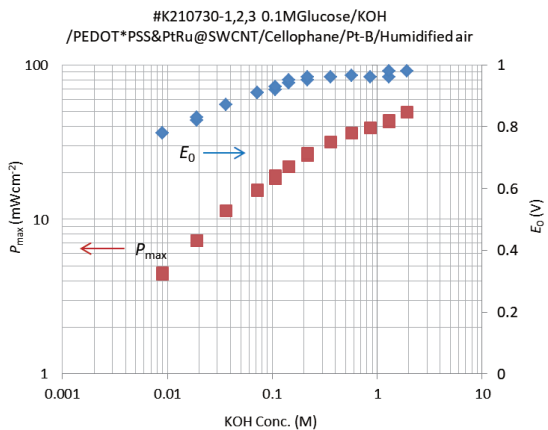


Fig.11 KOH concentration dependences of E_0 and P_{max}

Fig.12 に 0.1 M グルコース燃料電池の KOH 濃度が (a)0.009 M および(b)0.22 M の分極曲線を示す。(a)の低濃度では、拡散律速による i および P_{max} の減少が大きく見られた。一方、(b)の高濃度ではその傾向は小さくなるが、KOH が 2 M の高濃度でもこの傾向は見られた。

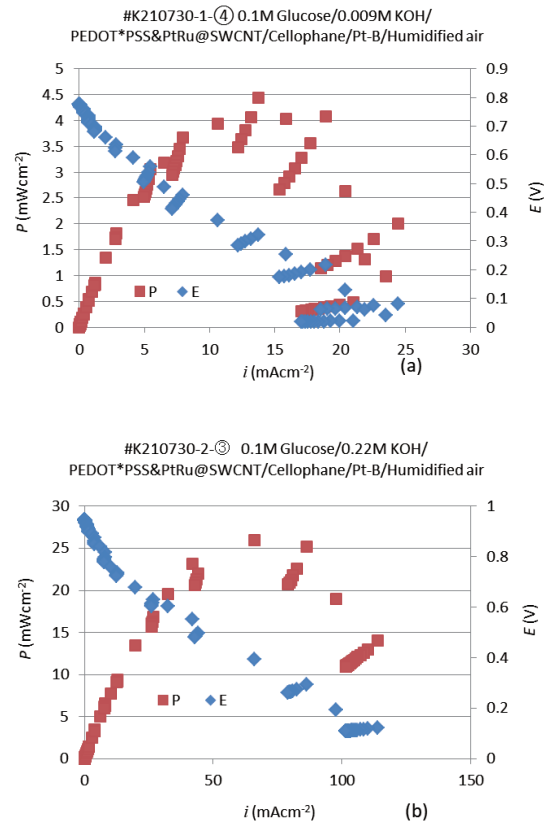


Fig.12 Typical polarization curves in 0.1 M glucose fuel cells for KOH concentrations of (a)0.009 M and (b)0.22 M.

8.4 酸素濃度依存性

薪に火を着けるとき、ウチワで扇げばよく燃える。これはターボエンジンの原理である。燃料電池も同様に、空気(酸素濃度 20.9 %の大気)を多く送れば出力が上がると思われる。しかし、アスコルビン酸燃料電池では、空気の供給量を多くしても出力は増加しない¹⁷⁾。酸素濃度を高くしなければならない。アスコルビン酸およびグルコース燃料電池における $R_L = 0 \Omega$ のレベルオフ電流 (I_{∞}) の酸素濃度依存性をそれぞれ Fig.13(a)および(b)に示す。 I_{∞} は燃料と酸素が定常的に供給されているときの反応速度を反映する。

$O_2 < 10 \%$ では、アスコルビン酸およびグルコース共に I_{∞} は酸素濃度に強く依存する。この領域は、酸素の供給によって反応が律速されている領域である。 $O_2 > 10 \%$ では、アスコルビン酸では酸素濃度依存性は弱くなるが、 I_{∞} は増加する。一方、グルコースでは I_{∞} は酸素濃度に依存しなくなる。

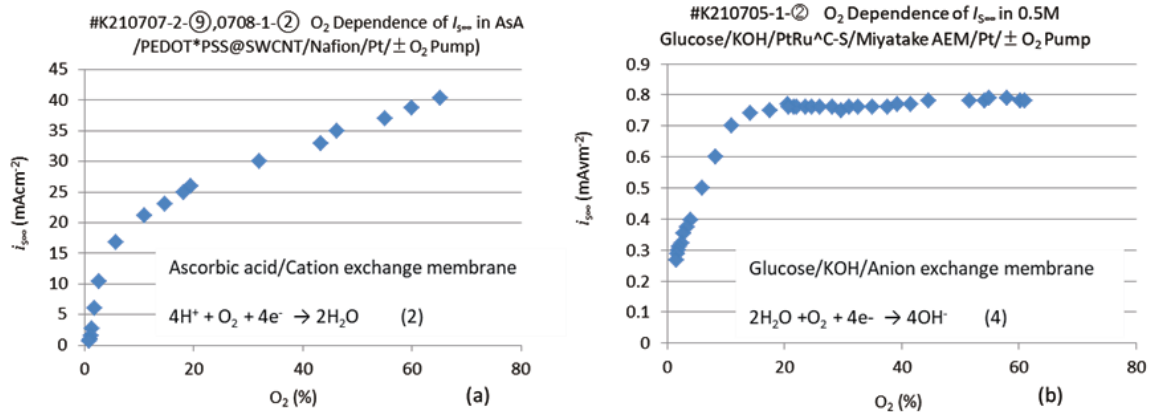


Fig. 13 O₂ concentration dependences of I_{scc} in (a) Ascorbic acid and (b) Glucose/KOH fuel cells

この違いは Fig.13 (2) および(4) (即ち、Fig.2 (2)および Fig.2 (4))に示すように、カソードの酸素の還元反応の違いによる。即ち、カソード反応(2)は、アノード反応(1)に較べ非常に遅い^{18,19)}ことから、カソード反応が出力を律速していることになる。一方、カソード反応(4)はアノード反応(3)より十分速く、O₂>10%ではアノード反応が出力を律速していると考えられる。そこで、グルコース燃料電池では、アノード触媒の量をふやせば出力の増加が期待できる。

アノード触媒に PEDOT*PSS&PtRu@SWCNT を5枚重ね、その上に更に PEDOT*PSS&PtRu@Carbon cloth を2枚重ねた電極を用いて測定した出力の酸素濃度依存性を Fig.14 に示す。 P_{max} に多少バラつきが見られるが、 $P_{max} = 60 \text{ mWcm}^{-2}$ の世界最高値が得られた。この理由は、アルカリ濃度が高い環境でも PEDOT*PSS&PtRu@SWCNT フィルムの電導度が低下しないことによる。例えば、フィルム作成後の電導度は $4.6 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ で 0.5M KOH に1時間浸漬した後でも $5.7 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ であった。

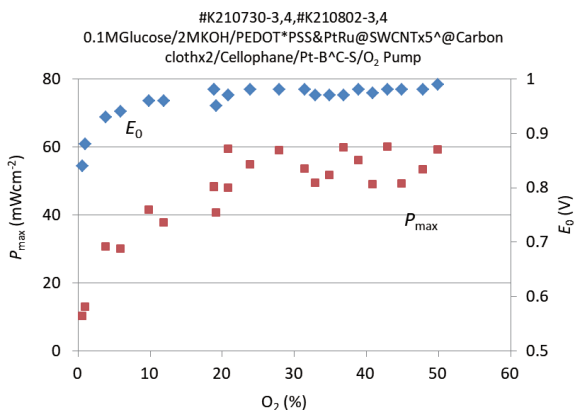


Fig.14 Oxygen concentration dependences of P_{max} and E_0 in 0.1 M glucose/0.2 M KOH fuel cells

Fig.15 に PEDOT*PSS&PtRu@SWCNT を3枚重ねたアノード電極を用い、O₂ = 45%のグルコース燃料電池の分極曲線を示す。この分極曲線は Fig.12 (b)と比較して、KOH 濃度が増加した分 P_{max} は大きくなっているが、O₂ 濃度が高くなっても拡散律速に大きい相違はないと推測される。

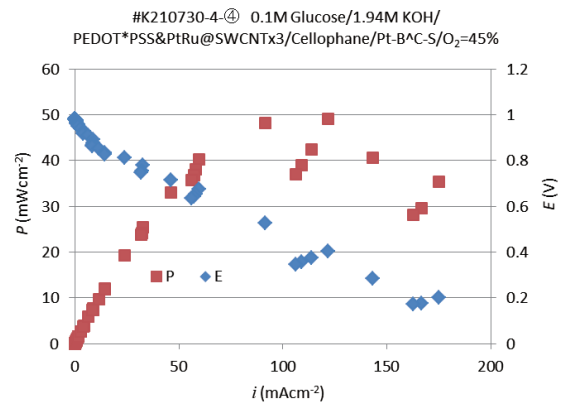


Fig.15 Polarization curves in 0.1M glucose/1.94M KOH fuel at O₂ = 45%

$R_L = 100 \Omega$ で放電しながら、酸素ポンプにより O₂ = 20 から 0.2%まで酸素濃度を下げて行く過程で (約 15 分)、 i を測定した結果を Fig.16 に示す。 $R_L = 100 \Omega$ はほぼ P_{max} を示す負荷抵抗値である。また、O₂ > 10% で i は O₂ 濃度に依存するよう見えるが、横軸が対数目盛であることに注意。この結果から注目すべき点は二つあり、まず、O₂ < 2% で i が低下し始めること、これは低い酸素濃度でも大きい出力が得られることを意味している。もう一つは、 i がマイナスになる点で、これはグルコースがクロソオーバーしてカソードに透過、あるいは、アノード溶

液に酸素が存在していることを示唆するものである。この問題は、セパレータおよび触媒と電極構造を改善すれば解決でき、更に、出力の最適化にも繋がる。

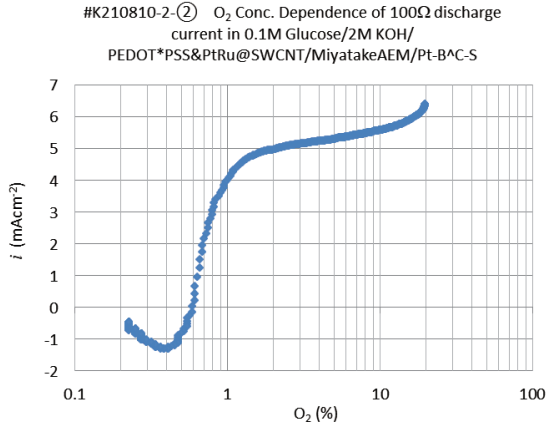


Fig.16 O₂ dependence of discharge current at $R_L = 100 \Omega$ in glucose fuel cell

8.5 セパレータ依存性

セパレータは触媒と共に燃料電池の性能を左右する材料である。残念ながら、セパレータは大手素材メーカーの商品に頼らざるを得ない。Table 2 に各種セパレータを用いて測定したグルコース燃料電池の出力特性を示す。押さえどころは、 P_{max} と $Max I$ はイオンの移動度の観点から重要であるが、 E_0 はクロスオーバーを推測する上で役立つ。セロファンは E_0 は 0.91~0.92 V で他のセパレータに較べ低い、これは厚さが薄いこともあるが、グルコ

ースのクロスオーバーによるところが大きい。 P_{max} においてはセロファン、アストム AEM と大差ないことが判った。総合的に Miyatake AEM は優れている。Table 2 に示す透析膜(*Dialysis Membrane)はアノード触媒の条件が少し異なるので、値を直接比較できないが、Miyatake AEM と同様に良好な特性を示した。透析膜は、仕様によってグルコースの透過性は異なっているが、クロスオーバーは少なくセパレータとして良好である。

Table 2 Comparison of performances in various separators used for glucose fuel cells

#K210727 0.1M Glucose/0.5M KOH/PEDOT*PSS&PtRu@SWCNT/Separator/Pt-B^C-S/Humidified Air blow					
Separator (Thickness μm)	E_0 (V)	P_{max} (mWcm^{-2})	E_{max} (V)	I_{max} (mAcm^{-2})	Max I (mAcm^{-2})
Cellophane PT-50 (35)	0.92	13.4	0.56	23.8	38
Cellophane PT-50 (21)	0.91	10.1	0.49	20.7	28.1
Miyatake AEM (50)	0.95	17.6	0.5	35	66
A-5142 (150)	1.0	10	0.49	20.5	25
A-5452 (220)	0.96	11.3	0.52	22	47
*Dialysis (48)	0.97	33.5	0.44	75	101

8.6 高出力化のノウハウ

燃料電池の材料を揃えて、Fig.4 のセルを組み立て、Fig.6 の装置を使って出力特性を測定しても思い通りの結果がいつも得られる訳ではない。最も苦労するのは、セパレータの慣らし運転である。Nafion を使った場合、最初の測定から出力は最大となるが、アニオン交換膜では、

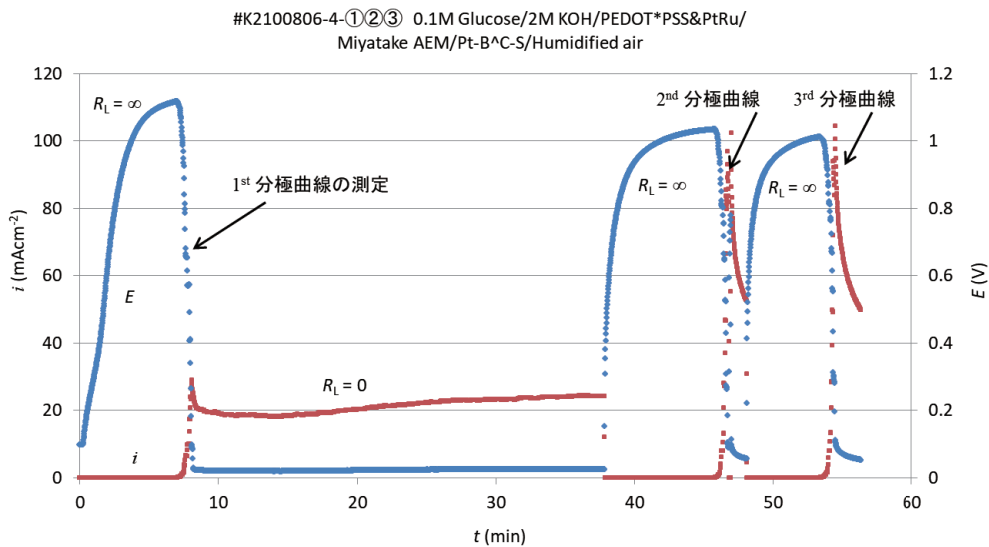


Fig.17 Time responses of E and i during discharge at $R_L = \infty$ and $R_L = 0$

殆どの場合定常状態で測定できるようになるまで、分極曲線を数回測定するか、適当な負荷抵抗によって慣らし運転をする必要がある。

Miyatake AEM を用いて、開放($R_L = \infty$) および短絡($R_L = 0$)状態で測定した i および E の時間応答を Fig.17 に示す。測定を開始して E が平衡状態の E_0 に至るまでに数分かかる。ほぼ平衡状態に達したときに 1 回目の分極曲線を測定、そのまま短絡状態で 30 分待つと i_{sc} は少しずつ増加して行く。この i_{sc} の上昇は AEM 内部で OH が浸透して平衡状態に落ち着くことによる。 i_{sc} の増加がほぼ飽和した時点で $R_L = \infty$ にして E が E_0 に回復するまで待ち、その後 2 回目 3 回目の分極曲線を測定した。深い放電をすれば、AEM 内部で強い分極が起こり、開放しても電圧が回復するのに、長時間かかることが判る。しかも、 E_0 は初回の値には戻らない。これは、グルコースのクロスオーバーによるものと思われるが、詳細は判らない。

Fig.17 の 1 回目と 3 回目に測定した分極曲線を Fig.18 に示す。3 回目の P_{max} は 1 回目に比べ 4 倍以上増加していることが判る。しかし、拡散律速による出力の低下は抑えられていない。更に 4、5 回目と分極曲線の測定を重ねても、2 回目以降の分極曲線は 3 回目とほぼ同じ特性が得られた。

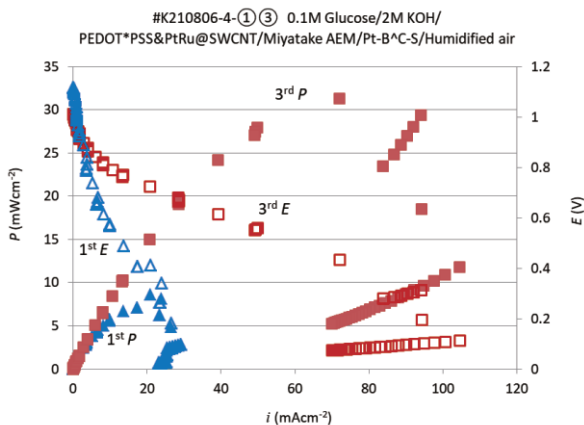


Fig.18 Polarization curves in glucose fuel cell obtained at 1st (blue symbols) and 3rd cycles (red), open symbols (E) and solid symbols (P)

アニオン交換膜を用いた分極曲線の測定は、A-5142、A-5452 でも Fig.17 と同じような傾向が見られた。当初、アニオン交換膜を用いたアルカリ電解液で、出力が上がらなかった経緯があり、実験も滞りがちであった。しかし、短絡電流状態を継続することで、鳴らし運転ができる方法が判って以来、短い時間で最大出力が得られ、実験もはかどるようになった。一方、透析膜を用いた場合、慣らし

運転の必要はなく、初回から大きい出力が観測され、しかも、Miyatake AEM に劣らない出力を示した。

セルを数日間連続運転すると発電効率が低下する。燃料の消費は別として、その大きい原因の一つは反応生成物が触媒活性を低下させていることである。例えば、2、3 日連続運転したセルはそのままにして、図 5 の燃料タンクに純水を入れて洗浄し、新しいグルコースを入れて発電すると、ほぼ初期の出力が得られた。この事実から、触媒の劣化ではなく、反応生成物が触媒活性を劣化させていたことが判った。触媒活性を阻害する反応生成物の特定と除去方法の確立は、実用化の課題である。

二つ目の原因は、クロスオーバーしたグルコースがカソードに蓄積され、電圧を低下 (<0.9V) させることである。この場合、カソード触媒の Pt-B^AC-S と集電極を純水でよく洗浄すれば、電圧は初期の 0.95 V まで回復する。グルコース濃度、KOH 濃度、糖類の発電効率を測定するような燃料を頻繁に取り換える実験では、セルの発電効率は殆ど低下しない。

8.7 各種糖類の出力

グルコースは糖類の代表格であるが、グルコースとフルクトースが縮合した二糖類のスクロース (ショ糖)、マルトース (麦芽糖 = グルコース+グルコース) およびラクトース (乳糖 = グルコース+ガラクトース) について燃料電池の出力特性を測定した。燃料は糖類の濃度 0.1M を 1.0M KOH に溶して燃料とし、セルの構成は PEDOT*PSS&PtRu@carbon cloth × 2 枚(アノード)/透析膜/Pt-B^AC-S(カソード)加湿空気を用いた。得られた結果を Table 3 に示す。グルコースが最も高い E_0 と大きい P_{max} を示した。 E_0 はスクロースを除いて 0.9 V 以上であるが、糖によって明らかに異なっていた。スクロースの起電力は 0.42 V と低く、また、出力はグルコースの 1/37 であった。糖類を KOH 水溶液に溶かして、暫くすると黄色く着色する。これは糖類が酸化している証拠で、この場合、燃料電池として出力が得られた。一方、スクロースは全く着色しなかった。

Table 3 Typical E_0 and P_{max} in saccharides fuel cells

0.1M Saccharides/ 1M KOH	E_0 (V)	P_{max} (mWcm ⁻²)
Glucose	1.0	30
Fructose	0.90	11
Lactose	0.98	15.4
Maltose	0.97	12.5
Sucrose	0.42	0.82

この結果は、それぞれの糖の還元性²⁰⁾に関係していることが判った。即ち、スクロースは還元性を示さない二糖類で、他は全て還元性を示すことから、燃料電池に利用できる糖類は還元性を示す必要がある。ハチミツはスクロースが蜂の唾液によってグルコースとフルクトースに切断された転化糖である。従って、ハチミツは高出力の燃料になると思われる。デンプンやセルロースなどの多糖類は還元性を示さないで、酵素の力を借りるか、加水分解して単糖類に、あるいは水素改質しなければ燃料にならない。バイオ燃料電池のゴールは、デンプンやセルロースを直接燃料とする触媒探索である。

9. ソーラーモータの駆動

9.1 モータの駆動特性

グルコース燃料電池は起電力が 0.95 V 以上と高く、最大出力が 50 mWcm² 以上出ることから、電極面積 1 cm² の一個のセルでソーラーモータの駆動が可能かどうか実験を行った。その結果、Fig.19 の写真を示すように、勢いよく回った。この写真に注射器による加湿装置を付けているが、実際は加湿の有無で出力に違いは無かった。Fig.20 にモータを駆動しているときのセル電圧(E_{cell})と電流(i)の時間応答を示す。興味深いことに、モータの駆動は定電流放電の負荷であることが判る。

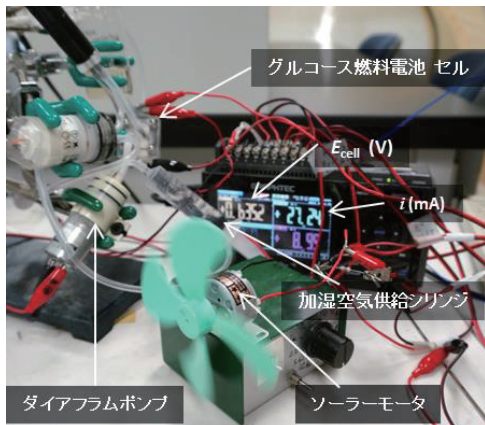


Fig.19 Demonstration for glucose fuel cell driving solar motor,
 $E_{\text{cell}} = 0.6352 \text{ V}$ and current $i = 27.24 \text{ mA}$

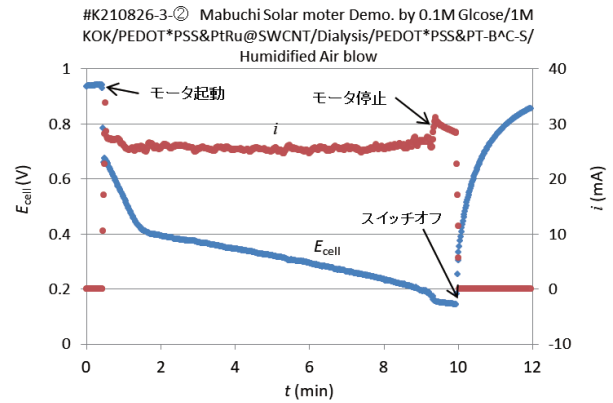


Fig.20 Time responses of E and i for driving a solar motor

ソーラーモータはマブチ RF-500TB で、Fig.20 に示すように $E_{\text{cell}} > 0.6 \text{ V}$ 以上で起動し、約 25 mA で回転を持続し、 $E_{\text{cell}} < 0.2 \text{ V}$ で停止した。停止すると電流が少し増加し、スイッチを切ると E_{cell} は回復する。電圧が回復してからスイッチを入れると、再び同じようにモータは回転した。興味深いことに、 E_{cell} の時間応答を見ると回転を始めて最初の一分間に $E_{\text{cell}} = 0.7 \rightarrow 0.4 \text{ V}$ に急速に低下し、その後 0.2V までゆっくり電圧降下が起こることが判る。この 2 段階の電圧降下は、グルコースが 2 段階の酸化過程を経ていること示唆している。この特徴は先行文献⁷²⁾の分極曲線には顕著に見られるが、そのメカニズムについては言及されていない。

Fig.20 に示す 2 段階の電圧降下は、セルの分極曲線 Fig.21 には顕著に見られない。この違いは負荷に依存しており、Fig.21 には拡散律速の特徴と考えていた P_x および E_x が顕著に見られ、モータ駆動による初期の電圧降下と関連していると思われる。

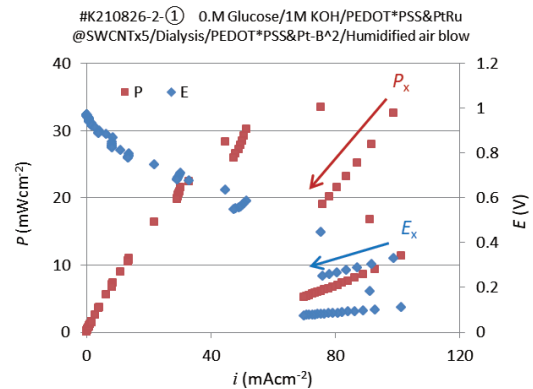


Fig.21 Typical polarization curves of the glucose fuel cell which turned solar motor before motor drive

9.2 モーターの連続駆動

グルコース燃料電池によるソーラーモーターの駆動は、Fig.20 に示すように定電流放電で、電圧が 0.2 V 以下になると回転はストップした。この原因が燃料を使い果たしたことによるのか、他の原因によるものかを、 $P_{max} = 41 \text{ mWcm}^2$ のセルを用いて、グルコース濃度が 0.1 M と 0.5 M の 25 mL タンクによるソーラーモーターの時間応答を調べた。その結果、Fig.22 に示すようにグルコース濃度が 5 倍になると駆動時間も約 5 倍になった。

Fig.22 に示すグルコース濃度が 0.5 M の 25 mL タンクからの供給でモーターが回転を停止した 215 min 後、電圧が回復するのを待って、モーターを引き続き回した結果を Fig.23 に示す。徐々にモーターを駆動できる時間が短くなり、何れもセル電圧が 0.2 V 未満になると回転は停止した。初回から 8 回までの 6 時間に放出された全電荷量(Q)は、電流値を時間積分して、 $Q = 507 \text{ C}$ が得られた。Q には分極曲線を測定した際に消費した電荷量(約 8.1 C)は含まれていない。25 mL の燃料タンクには、2.2 g のグルコース(180 g/mol)と 2.0 M KOH が入れられており、そのグルコースのモル数は $1.22 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

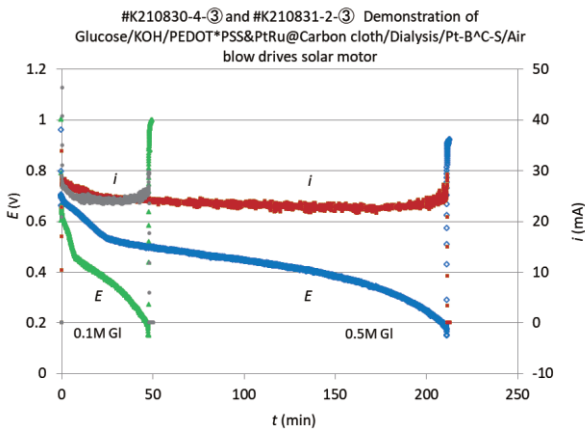


Fig.22 Glucose concentration dependences of time responses for driving solar motor

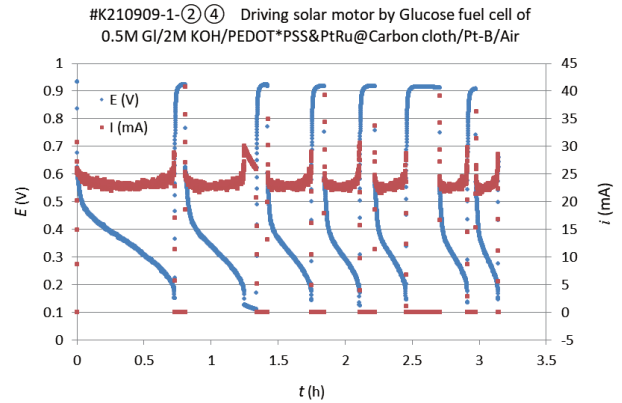
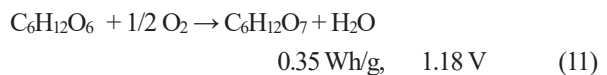
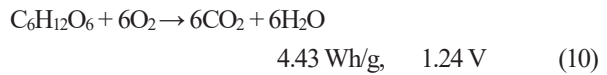


Fig.23 Successive turning motor in 0.5M GI cell (after Fig.22)

10 グルコースのアノード反応

グルコースのアノード反応は、既に詳細に議論²²⁾されているので、その要点を引用すると「グルコース($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)が電気化学的に完全に酸化すれば (10)式の 24 電子反応により起電力 1.24 V と潜在エネルギー $\epsilon = 4.43 \text{ Wh/g}$ が得られる。実際には、(11)式で示す 2 電子反応のグルコン酸($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$)までの反応、 $\epsilon = 0.35 \text{ Wh/g}$ である。この結果を参考に、今回試作したセルについて評価する。



評価の指標は、電荷効率とエネルギー効率の二つがある。電荷効率は、アノード反応に何個の電子が関与したか、即ち、グルコースの酸化がどこまで進んでいるかを推定できる。エネルギー効率とは、潜在エネルギーの何%のエネルギー実際に燃料電池によってエネルギー取り出せるかが評価できる。

混乱しないために、Fig.3 と(11)から電流 (i)、電圧(E)、電荷 (Q)、エネルギー(ε)の関係を整理しておく。電流 1A は 1 秒間に 1 C(Coulomb)流れることと定義されている。従って、電流を反応に要した時間で積分すると、

$$Q = \int i dt \quad (12)$$

から実験値 Q_{Exp} が求まる。これを電子の電荷量 ($e^- = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$) で割ると、何個の電子が R_L を流れたかが判る。この場合、2 電子反応を考慮して電子の数 $Q/2e$ を、

アボガドロ数(N_A)で割ると、(13)式から酸化されたグルコース分子のモル数(m_{Ex})が得られる。但し、 F はファラデー一定数($eN_A=9.65\times 10^4$ C/mol)。

$$m_{Ex} = Q_{Exp}/2e N_A = Q_{Exp}/2F \quad (13)$$

一方、燃料に用いたグルコースのモル数(m_{Gl})から、全て酸化されたとして理論的に予想される電荷量は、次式から求められる。

$$Q_{Th} = m_{Gl}2F \quad (14)$$

従って、反応の電荷効率 Q_{Exp}/Q_{Th} が評価できる。

更に、実験から得られる出力(P)を時間積分すれば、 R_L で発生したエネルギー(ε)が求まる。

$$\varepsilon = \int iE dt = \int P dt \quad (15)$$

これを、理論の(11)式と比較するとエネルギー効率が得られる。エネルギーの単位として、J, Wh が用いられるが、次の関係がある。

$$J=AVs=Ws=Wh/3,600 \quad (16)$$

アノード反応のメカニズムについて、水溶液中のグルコースは Fig.24 に示すように、 α -D-グルコースと β -D-グルコース、および開環した鎖状の D-グルコースが、それぞれ約 40%、60% およびごく少量の割合で存在する平衡状態にある²³⁾。この中で還元性を示すのは、アルデヒド基(R-CH=O)を持つ鎖状のグルコースである。燃料電池のアノード反応は鎖状のグルコースによると仮定すれば、2段階反応は環状構造から鎖状構造へ転移するモデルで説明できる。即ち、駆動初期の電圧降下、 $E_{cell}=0.7 \rightarrow 0.4$ V は D-グルコース(鎖状)に起因し、その後のゆっくりした電圧降下は環状構造から鎖状グルコースへの転移によると推定できる。しかし、この仮説は精査する必要がある。

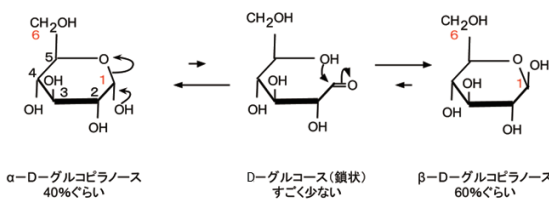


Fig.24 Isomeric forms of α -D-, β -D-glucoses and D-Glucose in aqueous solution²³⁾

D-グルコース(鎖状)のアルデヒドは、Fig.25 に示す *gem*-diol を経てグルコン酸 (カルボキシル) が生成される

(11)式の 2 電子反応である。2 電子反応($n=2$) では mol あたり放出される電荷量は $2F$ となる。一方、2 電子反応を仮定したギブスの自由エネルギー ($\Delta G=-nFE_0$)は、起電力 1.18V からモルあたり $\Delta G = -228$ kJ/mol となる²²⁾。

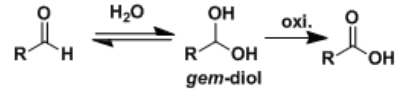


Fig.25 Oxidation of aldehyde to carboxyl via *gem*-diol²⁴⁾

2 電子反応を仮定すると、2.2 g のグルコースは理論電荷量、 1.22×10^{-2} [mol] $\times 2F$ [C/mol] = 2.35×10^3 C でグルコン酸に酸化されることになる。モータを回転したときに放出された電荷量 $Q = 507$ C は、理論値の 22 %である。また、実際にモータを約 6 時間回転させたときのエネルギーを(15)式から求めると、 $\varepsilon = 208$ J が得られた。理論の潜在エネルギーは $\varepsilon = 1.22\times 10^{-2}$ [mol] $\times 228$ [kJ/mol] = 2.78 kJ なので、その 7.5 % がモータの回転に消費されたことになる。燃料タンクのグルコースにはまだエネルギーが残っていると思われたが、実際、モータは回転できず、既にエネルギーは使い果たされたようであった。電力は内部抵抗やセルの電圧降下で損失するので、大電流で放電すれば効率は低下する。

放電電流が大きいと内部抵抗によるエネルギーのロスが大きくなるので、8 mA 以下で放電するように、100 Ω の負荷抵抗で放電した。この E の時間応答を Fig.26 に示す。グルコース濃度は 0.1M/1.0MKOH (Glucose = 0.45g) を用いた。この放電特性から電荷量 $Q = 215$ C, エネルギー $\varepsilon = 61.3$ J を得た。電荷効率は 45%、エネルギー変換効率は 10.7%であった。発電効率は負荷が小さい程よい。

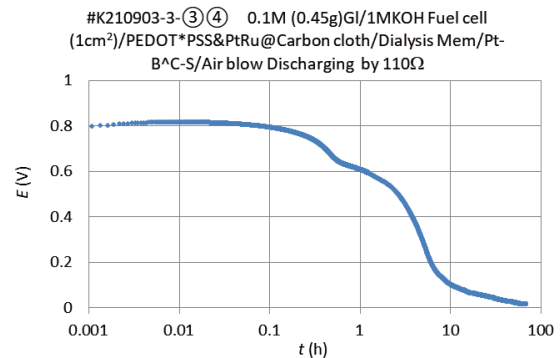


Fig.26 Time response of E discharged at 100 Ω in 0.1M Gl (0.45g) fuel cell

食品としてグルコースの潜在エネルギーは 1 g が 4 kcal とされている。これを 1 cal = 4.2 J の関係から、グルコース 0.45g を J に換算すると 7.6kJ である。燃料電池によって取り出せたエネルギーは、潜在エネルギーの 0.81% に過ぎない。しかし、この値は食品としての潜在エネルギー、即ち (9) 式の 24 電子反応が想定されているので、燃料電池の 2 電子反応で取り出せるエネルギーを分母にすると約 10%、良くはないがリーゾナブルである。その後、アノード触媒を変えた実験で、電荷効率 は 70% 以上、エネルギー効率 21% 以上を確認した。

以上の考察から、今回、用いた触媒によるグルコース燃料電池はアルデヒドからカルボン酸(R-COOH)までの 2 電子反応で、電力として取り出せるのは潜在エネルギーの約 20% であることが判った。触媒を改良することによって、更に、酸化を進めることができるのか興味を持たれるが、今後の課題とする。この点、パワーが出ないが CO₂、H₂O まで酸化する酵素はやはり素晴らしい触媒である。しかし、ほとんどの場合、一種類の酵素は一過程の酸化反応をするだけで、CO₂、H₂O まで行きつくには、何種類もの酵素がカスケード式に関わらなければならない。燃料電池は効率の高いエネルギー変換装置と言われているが、実際は課題が多い。

11 今後の課題

二糖類を単糖類に加水分解することによって重量当たりのエネルギー効率がグルコースの約 2 倍になることが予想される。特に、出力が低いスクロースを転化糖にすることによって、高出力でエネルギー効率の高いスクロース燃料電池を開発する。

予備的な実験で、0.1 M スクロースに 0.1M 塩酸を加え 40℃ で 1 日加熱することによって加水分解した。その溶液に 1M 相当の KOH を加えた燃料電池では出力 42 mWcm² を記録した。この結果からスクロースを転化糖にすることによって燃料電池の出力が得られることが判った。今後、転化糖の最適な作製法を探索する。この方法を更に発展させ、オリゴ糖、デンプン、セルロースに至る多糖類を単糖類に分解し、直接燃料とする燃料電池システムを構築する。更に、直接型グルコン酸燃料電池の研究により、グルコースの 4 電子反応以上のエネルギー効率が高いグルコース燃料電池を開発する。

12 おわりに

100 m を 10 秒前後で走る世界記録を、9 秒を切れれば人類未踏のスーパー記録になる。半導体メモリや有機 EL などの研究開発には、9 秒どころか 0.1 秒を切るようなスーパーブレークスルーが度々起こり、現在のデバイスができています。バイオ燃料電池の研究においても、大きいブレークスルーが期待できる。その為には、常識を鵜呑みせず、コツコツと実験を重ね、腑に落ちないことがあれば、その原因を徹底的に追及することである。

今回のグルコース燃料電池の出力が世界一を記録した背景の一つには、酸素濃度を上げれば、出力が増加すると思っていたことが、実際には上がらなかったことから、出力の律速について考え直したことが挙げられる。もう一つは、導電性高分子は酸性溶液では高い電導度を示すが、アルカリ溶液では電導度が著しく低下することが常識であった。ところが、PEDOT*PSS はアルカリ電解液でも高い電導度を保持する事実が挙げられる。まさに、目からウロコが落ちた感じである。これは PEDOT*PSS のミセル構造によるものと思われるが、この詳細については今後明らかにしたい。

物理実験に極端条件の環境で行う研究がある。例えば超高温あるいは極低温下で機械的強度や電気伝導のような物性を探る研究である。常識的には、我々が生活している環境での物性と、あまり変わらないと考えがちである。しかし、素粒子や超電導現象のように、全く未知の世界が開ける場合がある。また、南極の氷床を 3000m もボーリングする実験も同様である。燃料電池の出力を上げることを念頭に開発すれば、酸素濃度を上げることをかंगाえて実験を行う。一方、科学的(Scientific)な考えを持てば、極端に酸素濃度を下げて特性を観測することも意味を持つ。極端条件に近づけることで、見えなかったことが見えるようになる。例えば、池の水を抜くと底が見えて宝物が落ちているのが判るように。これが、目からウロコが落ちる研究である。

研究はゲームで、自ら目標を定めてそれを実現するために色々策略を練って克服していく過程が面白い。学生がこれに気付けば、指示されなくても自発的に研究に取り組むことになる。ジェットコースターに例えれば、最高地点まで指導すれば、後は自走してくれる。このプロセスは商品開発にも当てはまり、研究者が最高地点まで研究成果を持ち上げれば、あとは企業が商品化してくれる。問題は最高地点が判らないことである。

謝辞 PEDOT*PSS は山梨大学大学院総合研究部奥崎秀典氏、Miyatake AEM は同大学クリーンエネルギーセンターの宮武健治氏、SWCNT は産総研の斎藤

毅氏より提供して頂いた。本研究は本学 OIT-GAP フォンドの補助によることを付記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) <https://tanigaku.jp/wp/?p=2146>
- 2) <https://www.jamstec.go.jp/sp2/column/03/>
- 3) <https://www.enecho.meti.go.jp/>
- 4) <https://www.renewable-ei.org/statistics/energy/?cat=electricity>
- 5) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ, <https://www.nedo.go.jp/content/100871976.pdf>
- 6) <https://www.maff.go.jp/kyusyu/kikaku/baiomasu/t eigitou.html>
- 7) 藤原直子、「バイオマス由来燃料電池の固体高分子形燃料電池への利用」、*太陽エネルギー*, **2015**, 41 (4), 9-15.
- 8) Naoko Fujiwara, Zyun Siroma, Sin-ichi Yamazaki, Tsutomu Ioroi, Hiroshi Senoh, Kazuaki Yasuda, “Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane”, *Journal of Power Sources*, **2008**, 185, 621-626.
- 9) <https://global.nissannews.com/ja-JP/releases/160614-01-j>
- 10) Jinyao Chen, Hao Zheng, Jian Kang, Feng Yang, Ya Cao, Ming Xiang, “An alkaline direct oxidation glucose fuel cell using three-dimensional structural Au/Ni-form as catalytic electrode” *Royal Society of Chemistry*, **2017**, 7, 3035-3042.
- 11) Hideki Sakai, Takaaki Nakagawa, Yuichi Tokita, Tsuyonobu Hatazawa, Tokuji Ikeda, Seiya Tsujimura, Kenji Kano, “A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions”, *Energy and Environmental Science*, **2009**, 2 (1), 133-138
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) 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.
- 15) 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*, **2008**, 8, 6153-6157.
- 16) 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*, **2009**, 2, 095006.
- 17) 金藤敬一、宇戸禎仁、「酸素ブースタによる燃料電池の高出力化」*大阪工業大学紀要* **2021**, 66(1), 37-47.
- 18) 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, 1-3.
- 19) 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.
- 20) <https://benesse.jp/teikitest/kou/science/chemistry/k00612.html>
- 21) Naoko Fujiwara, Sin-ichi Yamazaki, Kazuaki Yasuda, “Research and Development on Direct Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of Japan Petroleum Institute*, **2011**, 54 (4), 237-247.
- 22) 谷口功、「電極触媒を利用した効率的バイオ燃料電池の構築」*Electrochemistry*, **2008**, 76(12), 910-915.
- 23) <http://www.yakugaku-tik.com/home/sheng-hua-xuematomemashita-2/1-2-tang-zhi/1-gurukosunogou-zao-xing-zhi-yi-ge>
- 24) <https://www.chemstation.com/odos/2009/06/jones-jones-oxidation.html>