

生命・環境分野に広がる固体高分子形燃料電池の可能性

岡野 光俊*

High potential of polymer electrolyte fuel cells
in life science and environmental chemistry.

Mitsutoshi Okano*

Polymer electrolyte fuel cells show significant cell performance at room temperature and human body temperature. Various types of compounds can be used as fuels for them. These unique features enable polymer electrolyte fuel cells to work in life science and environmental chemistry. Wide application of polymer electrolyte fuel cells is discussed here based on the idea, generation of electricity with chemicals contained in food, plants, blood, etc.

1. 固体高分子形燃料電池

燃料電池は電解質を多孔性電極によりはさむ構造を持ち、電解質の種類により分類される。固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、熔融炭酸塩形燃料電池、固体酸化物形燃料電池が知られている。^{1,2)}これらのうち固体高分子形燃料電池は、他の燃料電池と比べて比較的低温である 80℃以下という温度で動作するという特徴を持つ。このような温度での利用が可能であることは、この種の燃料電池を我々の生活のすぐそばあるいは生体の内部で利用可能という特徴へとつながる。燃料電池においては、イオンが固体である電解質の中を移動しなければならない関係上、一般に高い温度においてイオンの移動が速く、電池としての性能が高くなるが、固体高分子形燃料電池は体温や室温といった温度においても十分に魅力的な性能を示す。固体高分子形燃料電池の概略図を図1に示す。燃料および酸化剤をポンプ等により循環する想定での図を示してあるが、これらは拡散による供給も可能である。実際、筆者らの実験では、酸化剤としての酸素の供給は空気の拡散により行っている。陽イオン交換膜としては、Nafion[®]が最も広く利用されている。

固体高分子形燃料電池の中で有名なのは水素と酸素により発電するものであるが、燃料電池はもっ

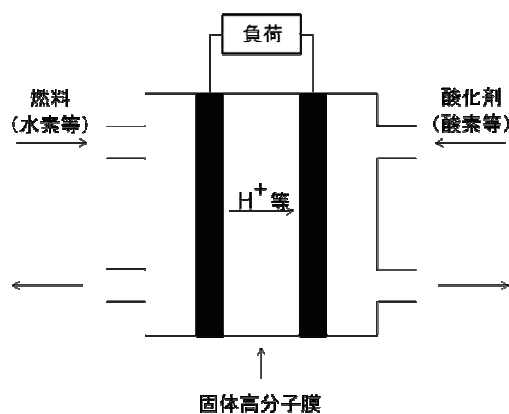


図1 固体高分子形燃料電池の概略図
(陽イオン交換膜を利用するタイプの例)

と様々な化合物を燃料とすることができる。気体の燃料のみでなく、液体や固体であっても、それを水溶液とすることにより燃料とすることができる。液体の例としてはメタノール (CH₃OH) を燃料とするものがあり、ダイレクトメタノール燃料電池と呼ばれ、一部実用化された実績がある。³⁾固体の例としては、ビタミンC (正式名称 L-アスコルビン酸) の水溶液を燃料とする燃料電池がある。⁴⁻⁸⁾ 図2に、ビタミンCの構造を示した。メタノールが人体に有害であり、また、揮発性を持つ可燃性の液体であるのに対し、ビタミンCは生体内や食品の中にも存在

* 東京工芸大学工学部生命環境化学科/ナノ化学科教授
2011年9月14日 受理

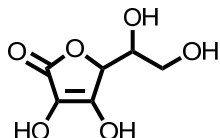


図2 ビタミンC (L-アスコルビン酸)

する化合物であるとともに、引火の危険性も著しく低い。錠剤の形にすれば航空機内への持ち込みに際しても全く問題ないと考えられる。空気に触れると酸化されてデヒドロアスコルビン酸に変化してしまう欠点があるが、空気に触れないように密封して保存・携帯することは容易である。

以上のように、固体高分子形燃料電池は、常温動作（人のすぐそばで利用可能を意味する）と燃料の多様性という特徴により大変魅力的な燃料電池となる。本論文は、生命および環境に関連する分野に範囲を絞りながら、その可能性を明らかにすることを目的とし、食品、植物、人体（一部動物）を例にとってその可能性を議論する。いかに幅広い可能性を持つか理解いただければ幸いである。

この目的において最も重要となる燃料化合物は、糖およびその関連化合物である。糖は、水を除けば、生体内において最も多量に多様にそして幅広く存在する化合物である。図3に、典型的な糖であるところのスクロースおよびグルコースの構造を示した。ヒドロキシ基 (-OH) を数多く有し、前述のメタノールからの類推によっても燃料として機能する化合物として強く示唆されることがわかる（ビタミンCの反応もヒドロキシ基の関わる反応である）。

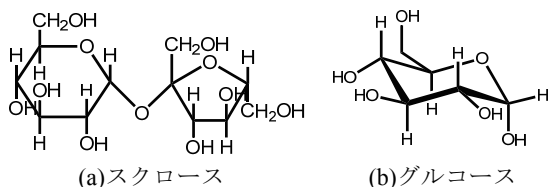


図3 典型的な糖の構造

我々は既に、スクロースやグルコースをはじめとする様々な糖が、固体高分子形燃料電池の燃料となりうることを確認している。ビタミンCを燃料とする場合その理論起電力は0.758 Vと計算されているが、実際には0.6 V程度の開回路電圧しか得られない。

⁴⁾様々な糖の実験においては、これまで0.4 - 0.5 V

の値が得られている。^{9,10)} 得られる電流値は、ビタミンCでは実用化されたメタノールに匹敵する程に大きい。糖類ではビタミンCの100分の1以下程度の場合が多い。糖類の反応性の高い電極触媒を見出すことは今後の重要な課題であるが、小型でハイパワーの電池ばかりを追求しなくても様々な応用が考えられることにも気付くべきである。本論文は、現在の性能にとらわれずにその可能性について論じるものであり、この分野の研究の重要性を訴えるものである。

2. 食品成分化合物による発電

食品中の燃料化合物

食品の成分は、水、炭水化物、脂質、アミノ酸とタンパク質、その他微量成分（ビタミン、ミネラル等）に分類されるが、炭水化物というのは、糖類のことにほかならない。¹¹⁻¹³⁾ 低分子から高分子まで様々であり、その観点からは、単糖、オリゴ糖、多糖などと呼ばれる。本論文では、単糖（グルコース等）や二糖（スクロース等）が燃料電池の燃料として魅力的であるという点に注目して議論している。

（アミノ酸についても燃料としての興味があるが、本論文では触れないことにする。）デンプンはグルコースが高分子化した構造を持つ化合物として良く知られている。燃料電池に限らず電極上における分子の反応は、構造が類似する化合物間で比較すると、一般に低分子量である方が反応が速い。そういう意味では、二糖であるスクロースよりも単糖であるグルコースの方が、燃料として魅力的である。高分子は反応が極端に遅くなるので、そのまま燃料とすることはできないと考えるべきである。デンプンについては、分解すれば燃料となりうるグルコースに導くことができるという観点が重要であることは言うまでもない。

前述したスクロースやグルコースをはじめとする糖は、食品においてきわめて基本的な成分である。甘い味のするものはもちろんのこと、そうでない食品についてもかなりの糖が含まれている場合が多い。前述のビタミンCについても、食品中に幅広く存在することは良く知られている。加工食品においては、甘味料として糖を添加する場合や酸化防止剤としてビタミンCを添加する場合もある。実際、

ほとんどの清涼飲料水は糖とビタミンCを含む状態で市販されており、燃料タンクそのものと言えるようなものもある。このように見てくると、食品含有成分を燃料とする燃料電池の実現性が理解できる。

食品で発電する意味

ロボットや自動車といった移動体においては、太陽光発電や風力発電は現実的でないので、現在考えられる技術での電力供給とするならば、ハイブリッドカーのような内燃機関と発電機を組み合わせたシステムか燃料電池しかない。前者は小型化しにくいのに対し、後者は図1に示したように構造が単純なので小型化しやすい。

人は常に食品を取り入れて生活しているので、人が活動するところには必ず食品が存在する。これを発電に利用できるということは、身近で燃料を確保して発電できるというメリットを意味する。人がガソリンを手に入れるために行っている大がかりな工程（石油の掘削・精製、ガソリンの製造・販売、等）を考えるならば、このメリットの大きさが理解される。また、ガソリンが引火する危険物であるのに対し、食品は食べても大丈夫なほど安全なものであり、燃料の保存・管理が大変容易と言える。

賞味期限や消費期限の切れた食品からでも発電できるので、このような燃料電池は現在社会問題となっている大量の廃棄食品を有効利用することにもつながる。廃棄と一言で言うのは簡単であるが、実は廃棄のためにはエネルギーを消費している。これを減らすことができるのは大変望ましいことと言える。（廃棄の過程で一部エネルギーを回収する努力は行われているが、ここでは議論を割愛する。）

ロボットにその燃料電池を搭載した場合を仮定してみよう。お酒を飲んで働くロボットや甘いものを食べて働くロボットができるので、仲良くできそうに楽しそうと考えるのは私だけであろうか。

デメリット（？）

食品からエネルギーを取るといって、エネルギー源と食料とが競合してしまい望ましくないという議論が浮上する。バイオエタノールの問題で良く知られている議論である。バイオエタノールは様々な原料から合成されるが、トウモロコシから製造される場合、トウモロコシの価格が高騰し、トウモロコシを食べていた人々にとってその入手が困難にな

ったというようなことが報じられた。これに対し、デンプンからではなく食料とはなりえないセルロースからバイオエタノールを得るならば、食料との競合がなくてすむということも知られている。ただし、セルロースからの製造は難しくそれだけ多くのエネルギーを消費してしまい、現在のところそれは現実的ではない。このような問題は、社会問題も関係した複雑な問題であり、広範囲のエネルギー論を伴う詳細な議論が必要であるが、そのような議論は本論文の意図するところではないので割愛する。

3. 植物からの直接発電

植物中における燃料化合物の存在

植物体の中には、導管と師管と呼ばれる管の存在が良く知られている。前者は主に根から水分や養分を吸い上げる役目を持つものであり、後者は葉で得られた光合成産物を他の場所へ運ぶためのものである。もちろん注目したいのは、燃料電池の燃料となる可能性が高い光合成産物である。師管中の液体は師管液と呼ばれるが、その成分は様々な植物において報告されており、ほとんどの植物においてスクロース等の糖が含まれていることが知られている。¹⁴⁾¹⁶⁾師管中を流れる糖は転流糖と呼ばれるもので、葉において光合成により合成されたデンプン（同化デンプン）を低分子化して、植物体の中の別の場所へと栄養を運ぶための化合物の形である。

転流糖は各植物で1種類に決まっているわけではないが、多くの植物においてスクロースが主な転流糖であるとされている。イネの師管液中の濃度は最大展開葉において 200 mM (mM = mmol dm⁻³) に達し、部位によっては 600 mM 近くになると報告されている。十分すぎる濃度であり、この師管液を純粋のまま取り出さなくても十分発電に利用できることがわかる。¹⁷⁾

転流糖が植物の種類により異なることは興味深い。主な転流糖は、バラ科の植物ではソルビトール、セリ科の植物ではマンニトールと報告されている。図4にソルビトールおよびマンニトールの構造を示した。スクロースが二糖であるのに対し、ソルビトールおよびマンニトールは単糖の還元糖に相当する化合物であり分子量が小さい。燃料電池の電極表面の状態や運転条件にもよると考えられるが、

我々の研究では、ソルビトールやマンニトールを燃料として用いた場合、スクロースを燃料として用いた場合より高い電流密度を示す実験結果が得られている。

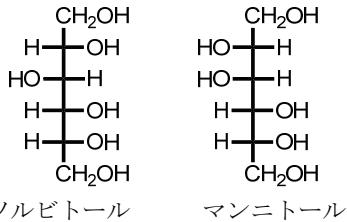


図4 ソルビトールとマンニトール

つまり、必ずしも純粋である必要はないが、師管液を燃料電池へ供給するならば発電が可能であると考えられる。そして、バラ科の植物であるリンゴ、ナシ、モモなどが、研究対象として興味深いということである。師管液にこだわらずに果実部分に注目するならば、水分も豊富であるので、搾汁により発電することは容易と考えられる。ちなみに、ソルビトールは、清涼感を伴う甘味料として食品に多用されたが、最近ではキシリトールも同様の目的でかなり利用されている。

植物に燃料電池をどのように接続するかは、様々な方法が考えられるが、果実の実り始めの時期に実の部分へ装着するのが一案である。このような場合、たくさんの小さな果実がなる植物は望ましくなく、広い範囲から一か所へと栄養を集めてくる植物が望ましい。次から次へと実を結ぶイチゴよりも、1個の大きな実をつけるスイカの方が利用しやすいことになる。

植物で発電する意味

地球上の生命が、ごく一部の例外を除き、太陽エネルギーを化学エネルギーへと変換する植物に依存して生存していることは良く知られており、食物連鎖の考え方によっても容易に理解される。また、石油、石炭、天然ガスといった化石燃料にしても、太古の植物・動物が長い年月をかけて変化して生成したものであり、太陽エネルギーが植物により固定されたものを起源とすることに違いはない。太陽エネルギーは、葉で同化デンプン中の化学エネルギーとなったのち、何段階ものステップを経て、植物体となり、場合により動物体を経て、長い年月をかけ

て化石燃料となる。植物から直接電気エネルギーを得ることは、化石燃料から発電により電気を得る場合に比べ、太陽エネルギーからの変換のステップが少ない段階で人間が利用することを意味し、多くの過程を経ない分だけ高効率で利用できる形と考えられる。

太陽エネルギーを人間の最も使いやすいエネルギー形態である電気エネルギーに変換する能力においては、太陽電池が大変すぐれている。将来的に、植物から電気エネルギーを得る方法がいろいろと進化したとしても、太陽電池の効率を越えることは考えられない。(植物では保存性の高い化学エネルギーへ一度変換しているわけなので、同列で比較する必要もないのかもしれない。)しかし、宇宙技術としてとらえるとうなるだろうか? 現在主流のシリコン太陽電池は、巨大な設備がいくつもなければ製造することができない。宇宙空間での製造は当面全く考えられないのである。これに対し植物から燃料電池により電気を得る方法ならば、非常に小さな規模での実現が可能と考えられる。光を求めて自分で効率良く葉を広げていくことなどはまさに理想的と言える。宇宙空間で植物が食料、酸素、電気の供給、二酸化炭素の処理など多くの役割を果たすことができることは注目に値する。

デメリット

植物には、成長に適した気候というのがある。また、生育段階という問題がある。茎を伸ばし葉をつける時と実を結ぶときでは植物の状態はかなり異なり、師管液成分にも変化がみられる。実のみで考えても、実のつき始めと熟した後とは、実に含まれる化合物の種類と濃度が異なることは想像に難くない。我々は、スイカを栽培し、熟す前の赤くないスイカと熟した後の赤いスイカの両者から搾汁を得、後者を利用した場合に電池特性が高くなるという結果を得ている。植物からの発電を限界まで行おうとすると、季節や成長段階により、発電の限界が異なってくることを意味する。

4. 人体由来化合物による発電

血液成分を燃料とする燃料電池

血液等の体液中には、燃料電池の燃料となりうる様々な化合物が存在しており、そのような体液を利

用した燃料電池の構成が原理的に可能である。そのような燃料電池を実際に使用するならば、心臓のペースメーカー等用の電源として興味深い。体内埋め込み型を実現できるならば、電池交換（現在6から10年に1回と言われる）のための手術を行う必要をなくすることができる可能性がある。また、確保する電力量が増えるならば、体の機能を補助する各種装置を駆動することが可能となるであろう。血液検査を常時行い、その結果を自動で無線により病院に送るようなこともできると考えられる。最近では、人間の力を外部からパワーアシストする装置が開発されつつあるが、体液から発電を行うということは、この動力源を自分自身の体内の化学エネルギーでまかなうというようなことにもつながり興味はつきない。

少し考察を深めてみよう。血液中の成分で燃料となりうるのは糖のみではないが、今、糖のみに注目すると、血糖の正常値は、80 - 100 mg/dl とされており、¹⁸⁾この値から計算すると、血液中には4 - 5 mM のグルコースが存在することになる。高濃度とは呼べないが発電に十分な濃度と言える。しかしながら、糖尿病患者等の場合には、血糖値が不安定になることもあると考えられるので、利用は注意深く行われる必要があると考えられる。血液により発電を行うことは、血液成分に影響を与え健康に影響を与えることを意味する。血液組成の高度な常時監視なくして利用できる技術とは考えられない。さらに、一般に血液はさらさらした液体とは言えない。このような液体は燃料電池内に導くと電極表面の汚損やつまり等を生じやすいと考えられ、実用化にあたっては深刻な問題となりかねない。むしろ、血液から燃料成分のみをろ別し燃料電池へ導き、利用後に血液へ戻すようなシステムの方が現実味がある。このようなシステムでは、燃料を100%使いきる形の工業的な考え方よりも、元の組成にはほとんど影響を与えない形でほんの少し燃料として使わせていただいて元に戻す形が望ましいと考えられる。

尿成分を燃料とする燃料電池

血液よりももっと魅力的なのは尿である。¹⁹⁾尿はいわば廃棄物であるから、これを有効利用できるならば、大変すばらしいことである。健康に与える被害も全くない形で実現できる。血液よりもずっとさらさらした液体であり、燃料電池への導入はより

容易であると想像される。しかしながら、それでも尿の中にタンパク質が出ることなどが知られており、そのような物質は燃料電池表面の活性の低下等を引き起こすと考えられ、実用化にあたってはそれなりの困難は伴う。

燃料成分について考えてみよう。糖尿病患者の場合には、その名の通り、尿中の糖濃度が上昇し、5 mM を越えることもめずらしくないので、その場合は糖を燃料とした発電も考えられる。糖に限らず尿中にはさまざまな有用な化合物が溶け込んでいる。もちろん豊富に含まれているのは尿素である。図5に尿素の構造を示した。通常の燃料電池の構成にて

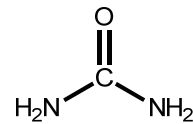
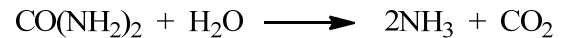


図5 尿素の分子構造

純粋な尿素を利用してその発電特性を調べてみると、電流値は思うように高くない。文献によると、酸性のNafion[®]膜のような陽イオン交換膜では、良好な結果を得ることができないとされている。²⁰⁾これは、尿素が、式1のように、水と反応してアンモニアを生成し、このアンモニアが弱い塩基の性質を示してNafion[®]膜の機能を妨げることによるとしている。そこで、Shanwen Taoらは、アニオン交換



式1

膜を利用する方法を試み発電に成功している。²¹⁾この燃料電池は、尿という廃棄物から電力を得られるという意味のみでなく、同時に別の意味を持つ。尿という廃棄物は、そのまま放置されるものではなく、エネルギーを使用して処理をしているので、廃棄物処理と発電とを同時に行うシステムとしての魅力の有している。

尿素は人間だけが排出するものではない。畜産の現場に貢献できるシステムができるならばすばらしいことである。

5. まとめ

清涼飲料水は糖などを多く含む燃料タンクのよ

うなものだという話を論文で行ったが、甘味料は糖とは限らない。最近では、人口甘味料としてアスパルテームやアセスルファムカリウムなどが多用されている。これらは、スクロースの200倍とも言われる甘さを持つので、清涼飲料水中にスクロース等程多量に含ませる必要がない。このような甘味料を用いた清涼飲料水は発電量が小さくなるという話になる。予備実験では、糖とかなり異なる構造を持つこれらの化合物が燃料としての性能を示すということが明らかとなっており、注目に値する。

生体を構成する化合物を見ると、存在量の点から見ても糖の次に重要と考えられるのは、アミノ酸である。アミノ酸を燃料とする燃料電池については、別の機会に論じたい。本論文でも論じている師管液の中には、アミノ酸も多く含まれている。植物体の中においては、スクロース等の糖が炭素の転流の意味を持つのに対し、アミノ酸は窒素の転流の意味を持つことは良く知られている。

電極上に生体由来酵素を固定して利用するバイオ燃料電池というものが知られており、かなり研究が進んでいる。²²⁾この種類の電池は、本論文で論じた問題の全てに関わるものである。酵素等生体由来組織を利用するという事は、電池の運転条件が酵素の生存条件(温度を含む)の制限を受けることを意味し、電池の寿命が生体由来組織の寿命に支配されるということの意味する。また、酵素は一般に高い基質選択性を持つので、特定の燃料および非常に構造の似た燃料しか利用できないという制限が生じる。前述のように、食品中には糖とビタミンCが共存する場合が非常に多いが、糖は利用できるがビタミンCを利用できないとしたら、もったいないことこの上ない。

参考文献

- 1) 西川尚男, *燃料電池の技術*, 東京電機大学出版局: 東京, **2010**.
- 2) 田辺 茂, *基礎マスターシリーズ 燃料電池の基礎マスター*, 電気書院: 東京, **2009**.
- 3) 日本化学会編, 渡辺政廣責任編集, *実力養成化学スクール 燃料電池*, 丸善: 東京, **2005**.
- 4) 藤原直子, *アスコルビン酸燃料電池*, in *バイオ電気化学の実際* ed. by 池田篤治, シーエムシー出版: 東京, **2007**.
- 5) Zeng, Y.; Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Tamimoto, K.; Wu, P. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 95.
- 6) Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Siroma, Z.; Ioroi, T.; Yasuda, K. *J. Power Sources* **2007**, *167*, 32.
- 7) Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Siroma, Z.; Ioroi, T.; Yasuda, K. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 720.
- 8) Fujiwara, N.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Siroma, Z.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, T. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A257.
- 9) 篠原宏明 *東京工芸大学工学部ナノ化学科卒業研究論文発表会要旨集* **2011**, 19.
- 10) Mogi, H.; Okano, M. unpublished data.
- 11) 並木満夫; 中村 良; 川岸舜朗; 渡邊乾二 *現代の食品化学* 三共出版: 東京, 1992.
- 12) 川岸舜朗; 中村 良 *新しい食品化学* 三共出版: 東京, 2000.
- 13) 鬼頭 誠; 佐々木隆造 *食品の科学 2 食品化学* 文永堂出版: 東京, 1992.
- 14) 山谷知行 *朝倉植物生理学講座 2 代謝* 朝倉書店: 東京, 2001.
- 15) 茅野充男 *現代植物生理学 5 物質の輸送と貯蔵* 朝倉書店: 東京, 1991.
- 16) 加藤 潔; 島崎研一郎; 前島正義; 三村徹郎 *植物細胞工学シリーズ18 植物の膜輸送システム* 秀潤社: 東京, 2003.
- 17) Hayashi, H.; Chino, M. *Plant Cell Physiol.* **1990**, *31*, 247.
- 18) <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%A1%80%E7%B3%96%E5%80%A4>
- 19) 伊藤機一 *メディカルサイエンスシリーズ5 尿の知識*, 東海大学出版会: 神奈川, 2009.
- 20) Lan, R.; Tao, S.-W.; Irvine, J.T.S. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 438.
- 21) Lan, R.; Tao, S. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5021.
- 22) 加納健司 *化学と工業* **2010**, *63*, 897.