

新学習指導要領に対応した教材研究II (燃料電池)

(化学教室) 大橋 淳史

Development of teaching materials in chemistry adapting to the new course of study (II) Application of the Fuel Cell

Atsushi OHASHI

(平成24年6月5日受理)

欧文抄録

This study performed teaching materials development of the electrolysis added in new guidelines of the junior high school science. The teaching material that is the fuel cell can use the widespread learning teaching materials including "the environmental education", "reactivity of ethanol, D-glucose and vitamin C", and "general learning" as well as electrolysis. The teaching materials of this study are the superior teaching materials got the understanding with the actual feeling from in various scenes.

キーワード

燃料電池, エタノール, 糖類

Fuel Cell, Ethanol, D-Glucose

1. はじめに

2011年3月11日の東日本大震災によって、我が国はエネルギー戦略の重要な岐路に立たされた。化石燃料に変わる新たなエネルギーの開発が急務であるが、それら新世代エネルギーの中で、既に商用化が行われて普及しつつあるのが燃料電池である。燃料電池は、水素を酸素と化合させたときに生じる化学エネルギーを、電気エネルギーとして使う電池である。そのため、燃料となる水素の供給が続けられる限り、電気を供給し続けられることが特徴である。

この燃料電池を体験できる実験教材は既に多く市販されている。しかしながら、いずれも高価であり、学校現場で数を用意するのが難しい。価格が高い大きな理由は、燃料電池に使用される触媒にある。燃料電池は触媒に白金を用いている。白金は希少元素であり、また様々な用途があるため、高価となる。そこで、野曾原は、白金の代わりに同じ白金族のパラジウムを用い、さらにパラジウムをステンレス金網に電解蒸着させて大幅にコストダウンした燃料電池を製作した¹⁾。これによって、燃料電池の電極は電池1個分で300円程度となり、学校現場で用いることが可能なコストとなった。しかしながら、この方法によって製作した電極を用いて燃料電池製作したところ、安定して電力を得ることが難しいことがわかった。

そこで、本研究では、野曾原が開発した燃料電池を、安定して電力を得られるように改良することを目的とした。具体的には、電池の基本構造となる電極/電解質膜/電極の接触面積を増やし、安定させることを目的とした。

2. 燃料電池を用いた実験検討

本研究開始前の2010年と2011年の2年に渡って、愛媛県総合教育センターが主催するサイエンスパートナーシッププロジェクト「えひめ高校生サイエンスチャレンジ」において、野曾原の方法を用いて燃料電池の製作を行った。具体的には、2010年は水素ガスを燃料とした模型自動車を製作し、2011年はアルコール、ブドウ糖、

ビタミンCを燃料とした燃料電池の製作を行った。いずれも野曾原の手法を用いたが、5チーム20名の高校生が半年間試行錯誤を繰り返しても、どちらの場合でも安定して十分な電力を得ることが極めて難しいことがわかった。野曾原の報告には起電力とエネルギー変換効率しか記載されておらず、電力の基礎的なデータがないため、このままでは利用が難しい。そこで、本研究では、基本構造はそのままに、電力を安定化させるために燃料電池の構造を見直すこととした。

3. 燃料電池の予備調査

野曾原の手法は、燃料電池の正極に酸素を供給するための大きな空気穴をあける手法であった¹⁾。しかしながら、この手法は、燃料電池の組み立て方によって電力が大きく上下することが、えひめ高校生サイエンスチャレンジで判明した。

電池は、原理的に負極から出た電子が回路を伝って正極に移動する際に、電子の持つポテンシャルエネルギーを利用して、電力を供給している (図1)。

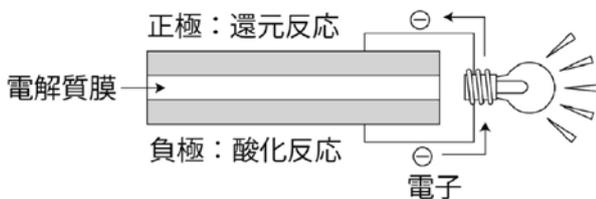
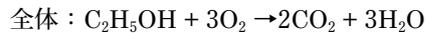
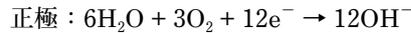
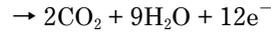


図1. 燃料電池の概念図

そのため、電池の性能を高めるためには、負極から効率よく酸化反応を起こして電子を放出し、正極で効率よく還元反応を起こして電子を消費する必要がある。この酸化還元反応を媒介するのが、図1中段の電解質膜である。電解質膜とは、電解質溶液を含んだ高分子膜であり、クッキングペーパーやろ紙、薬包紙、セロハン、パラフィンなどが利用できる。電解質溶液としては、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが利用できる。本研究では、電解質膜として、セロハンと薬包紙を重ねて用い、電解質溶液として水酸化ナトリウムを用いた。燃料としてエタノールを用いた場合には、燃料電池では以下の反応が起こり、電力が供給される。



負極、正極、いずれにおいても水酸化物イオン (OH⁻) が反応において重要であることがわかる。また、この反応から、電極上で効率よく酸化還元反応を起こすためには、電極と電解質膜の接触面積が重要であることがわかる。負極の電子の放出、正極の電子の消費はいずれも電極表面上で起こるため、電解質膜と電極の接触面積が大きいほど、電子の放出・消費が多く起こるからである。

えひめ高校生サイエンスチャレンジでは5チーム20名の高校生が燃料電池の組み立てに挑戦したが、正極に大きな空気穴があるために電極の中央部が浮き上がり、電極と電解質膜の接触面積が小さくなることがわかった (図2)。

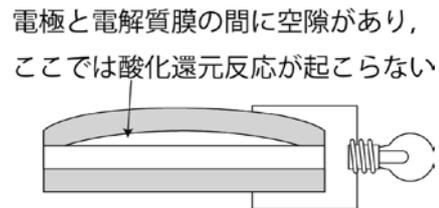


図2. えひめ高校生サイエンスチャレンジで製作した燃料電池の概念図

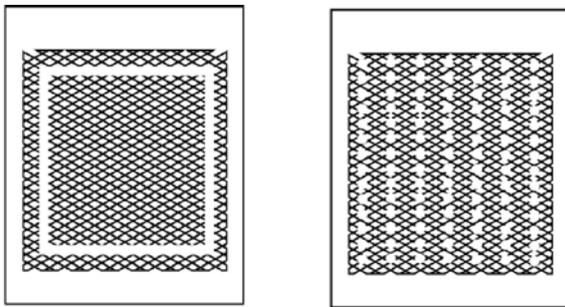
図2のような空隙ができる理由は、燃料電池の構造にある。燃料電池の正極は、空気極ともよばれる。電解質溶液が塩基性の場合、空気中の酸素が電極上で水と電子によって還元し、水酸化物イオンが生成する。そのため、正極側には酸素を取り込むための空気穴が必要になる。えひめ高校生サイエンスチャレンジでは、野曾原の手法を参考に、ほぼ電極と同じ大きさの空気穴を開けていた。そのため、正極側の電極を四隅でしか固定できず、電極の中央部が浮き上がりやすいという欠点があった。

4. 燃料電池の改良

本研究では、えひめ高校生サイエンスチャレンジで作成した燃料電池で、安定して十分な電力を得られない主要原因は、この大きな空気穴にあると考え、燃料電池の構造を見直した。

理論的には1 molのエタノールが負極で酸化されるためには、正極では3 molの酸素が消費されなければならない。アボガドロの法則から、25℃において気体1 molは約24 Lになるため、3 molの酸素は72Lにもなる。理論的に考えると、大量の酸素を必要とするために空気を導入する開口部は大きいほどよい。しかしながら、酸化還元反応では、酸素は還元反応により液体になるため、電極表面には気体は逐次補給されている。また、目に見えるほどの隙間がなかったとしても、酸素分子は 10^{-9} m単位の大きさであり、実際には隙間に広がっていくことができる。つまり、空気穴は電極表面全体に広げる必要は無く、小さな穴を数多く開けることで代用できる。また、えひめ高校生サイエンスチャレンジでは、電極/電解質膜/電極をクリアファイルで挟んで保持していたが、クリアファイルは柔らかいため、電極が浮き上がらないように圧力をかけるのに適していなかった。

そこで、本研究では、燃料電池を保持する外枠を、クリアファイルから2 mm厚の亚克力板に変更した。そして、空気穴を電極とほぼ同じ面積に切り取る方法から、亚克力板に電動ドリルで2 mm径の穴を91個 (13×7) 開ける方法へ変更した (図3)。



a) えひめ高校生サイエンスチャレンジ白枠内が開口部。素材はクリアファイルで柔らかい

b) 改良後 白丸内が開口部。素材は亚克力板 (2 mm) であり堅い

図3. 燃料電池の構造の改良

亚克力板は強度が高く変形しないため、亚克力板同士は四隅を洗濯ばさみで固定すれば、電極表面に均一に圧力がかかり、十分な接触面積を稼ぐことができた。洗濯ばさみは100円ショップで購入できるため、低コストで固定器具を調達できるのが利点であった。

5. 燃料電池の性能試験

改良した燃料電池の性能試験を以下の手順で行った。これはえひめ高校生サイエンスチャレンジでの手法と同様であった。

燃料として、エタノール、ビタミンC、ブドウ糖を用いた。これは、燃料電池がクリーンエネルギーとして期待されていることと関連している。エタノールはバイオ燃料として、ビタミンC、ブドウ糖は天然物として供給が期待されているため、クリーンエネルギーの燃料として重要である。また、ブドウ糖は血中にも存在するため、人工臓器の電源として燃料電池を用いる場合の燃料として現在研究が行われている²⁾。

- 1) 空気穴のない亚克力板の上に負極となる電極を置き、燃料としてエタノール (99.5%) と電解質水溶液として水酸化ナトリウム (0.5 mol/L) を、それぞれ2 mLを加えた。
- 2) 負極の上にセロハン、薬包紙の順に重ね電解質膜とした。
- 3) 薬包紙の上に正極になる電極を置き、電解質水溶液を2 mL加えた。
- 4) 正極上に空気穴の空いた亚克力板を置き四隅を洗濯ばさみで固定した。
- 5) 両電極を接続したリード線にテスターを接続して電流値、電圧値を5分間測定した。

測定は5回行い平均を取った。得られた電流値を以下に示す (表1)。電圧値はほぼ0.4 Vで一定であったため省略した。

表1. エタノールを燃料とした場合の電流値

時間	電流値 (mA)
0分	31.0
1分	24.6
2分	22.5
3分	21.0
4分	19.9
5分	19.1

表1の測定では、標準偏差6.45、変動係数24.3%であった。エタノールを燃料とした場合は、約20%の誤差が

あることを明らかにした。電流値は、最初の3分間で大きく減少し、4分以降はほぼ安定した値を示した。この結果は、燃料濃度が高い反応初期はエタノールの酸化速度が速いことに起因している。

エタノールで良好な結果が得られたため、燃料をビタミンC、ブドウ糖に変えて電流値の測定を行った(表2, 表3)。

表2. ビタミンCを燃料とした場合の電流値

時間	電流値 (mA)
0分	12.9
1分	10.1
2分	9.6
3分	8.8
4分	8.2
5分	8.1

表2より、ビタミンCでは12回測定を行って平均を取ったが、標準偏差6.33, 変動係数49.2%であった。ビタミンCで標準偏差が大きな理由として、ビタミンCの酸化を受けやすい性状について検討した。ビタミンCは非常に酸化しやすく、空気中の酸素と容易に反応し、デヒドロ-L-アスコルビン酸に変化する。電極で同じ反応が起こった場合、空気酸化によって燃料となるビタミンCが消費され、電流値は小さくなることが予想される。そこで、燃料電池は図1, 3の形状から、側部が空気に触れており、燃料極への酸素の供給を遮断することが難しいことから、燃料極側に酸素が供給された場合、電流値の低下が起こり、そうでない場合電流値が低下しないのではないかと推測した。また、本実験では、電解質溶液として強塩基性の水酸化ナトリウムを用いた強塩基性の電解質溶液と酸性であるビタミンC (pH3~4) と中和反応が起こっている可能性があった。

結果として、ビタミンCは強い還元剤であるため、反応条件の微妙な差異によって複数の反応が起こる可能性があることを明らかにした。電流値が安定しない測定結果は、このビタミンCの性状によるものであろう。ビタミンCを用いた燃料電池の研究も成されているが³⁾、本研究では、複数の反応が起こりやすく、電流値が大きくばらつくビタミンCは、燃料電池の燃料としての利用は

難しいと判断した。

表3. ブドウ糖を燃料とした場合の電流値

時間	電流値 (mA)
0分	47.9
1分	38.4
2分	35.4
3分	34.2
4分	32.8
5分	31.5

表3より、ブドウ糖は、0分における8回の測定の平均電流値が47.9 mA, 最低値44.0 mA, 最高値53.0 mAであり、3つの試料の中でもっとも高い電流値を示した。標準偏差6.43, 変動係数15.1%であり、これらの結果から、エタノールやアスコルビン酸よりも電流値が安定しており燃料として適していることを明らかにした。

6. 太陽光電池用モーターの駆動時間の測定

燃料電池の性能試験において、燃料として適さないと判断したビタミンCを除いた、エタノールとブドウ糖を燃料として、燃料電池で太陽光電池用モーターをどの程度駆動できるのかを測定した。太陽光電池用モーターは、NaRiKa社の光電池専用モーターH-151(作動電圧0.4 V, 作動電流27 mA)を使用した。

測定方法は、5と同様であり、5)においてテスターの代わりに太陽光電池用モーターを接続した。

駆動時間は、このプロペラの回転がとまり、プロペラに力を加えても回転しなくなった時点測定を終点とした。測定結果を以下に示す(表4)。

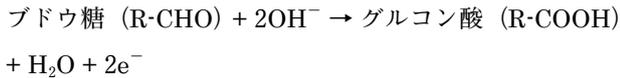
表4. プロペラの駆動時間

燃料	時間 (min)
エタノール	115
ブドウ糖	55

表1~3の結果より、ブドウ糖はもっとも安定して高い電流値を発揮した。そこで、ブドウ糖を燃料としたときにプロペラの駆動時間が最も長くなると予想した。しかしながら、表4より、プロペラの駆動時間は、エタノールがブドウ糖の約2倍長い傾向を示した。そこで、プロ

ペラの駆動時間と表1, 表3の結果との矛盾について考察した。

測定終了後、電池を分解するときブドウ糖を燃料とした場合には、電極に粘性の高い化学物質が付着していた。ブドウ糖は、負極において、以下の酸化反応によって、グルコン酸になり電子を放出する。



この酸化反応において、ブドウ糖はそのまま酸化されるわけではないことに注意が必要である。ブドウ糖は結晶状態では図4左の6員環構造を取っており、この状態では酸化反応は起こらない。しかしながら、水溶液中では、ブドウ糖の一部が開環して鎖状構造をとる(図4中)。この鎖状構造は安定でなく、すぐに元の環構造に戻るが、末端にアルデヒド基(CHO)を持つために酸化を受けやすい。そこで、水溶液中のブドウ糖は鎖状構造になることにより、逐次酸化反応で消費されて、燃料として機能している(図4)。

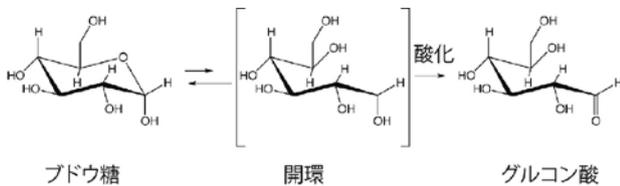
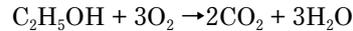


図4. ブドウ糖の酸化反応

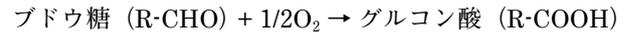
この酸化反応で生成するグルコン酸(本実験では電解質溶液の水酸化ナトリウムと中和反応し、グルコン酸ナトリウムとなっている)は、粘性が高い化合物である。そこで、反応の進行によって生成する粘性の高いグルコン酸ナトリウムが負極表面を覆うことにより、電極表面での酸化反応が妨げられたのではないかと推測した。表3では、測定時間が5分と短時間であったために、グルコン酸による反応障害が目立たなかったのだろう。

次に、負極での酸化反応によって消費される燃料と酸素の比からプロペラの駆動時間について考察した。負極でのエタノールの酸化反応は、エタノール：酸素=1:

3の割合で反応した。



一方で、負極でのブドウ糖の酸化反応はブドウ糖：酸素=2:1で反応した。



取り入れる酸素の濃度が同じであると仮定すると、エタノールはブドウ糖に比べ反応速度が遅いことが予想される。反応が遅いため、燃料の消費が遅く、長時間に渡って反応が起こるのではないかと推測した。

表4では、これらの要因により、エタノールの方がブドウ糖よりも長時間太陽光電池用モーターのプロペラを駆動できたのだろう。

エタノールとブドウ糖では、プロペラの駆動時間が約2倍という結果であった。しかしながら、高等学校の授業時間(45分)の範囲で考えれば、どちらも燃料としては十分な性能であることを明らかにした。10分程度の実験であれば、エタノール、ブドウ糖、どちらを用いても問題ない。

7. まとめ

えひめ高校生サイエンスチャレンジにおいて、安定して電力を得ることができなかった燃料電池の設計を見直し、安定した電力を発揮できるように改良することに成功した(図3)。また、燃料にクリーンエネルギーとして期待される、エタノール、ビタミンC、ブドウ糖を取り上げ、それぞれの電流値を測定した。燃料としては、ブドウ糖がもっとも電流値が高く、安定して電力を得ることが可能であることを明らかにした(表3)。また、ビタミンCでは諸条件により、電流値のバラつきが大きく、教材としての利用は難しいことを明らかにした(表2)。エタノールは、ブドウ糖とビタミンCの中間程度であることを明らかにした(表1)。

改良した燃料電池を太陽光電池用モーターに接続し、

燃料毎のプロペラの駆動時間を測定した。その結果、表1、表3からの予想に反し、エタノールのプロペラの駆動時間はブドウ糖の約2倍であった。駆動時間が、電流値からの予想と異なったのは、酸化還元反応によって生成するグルコン酸ナトリウムが原因であることを明らかにした(図4)。この結果は表1、3の結果と一見矛盾するが、酸化還元反応によって生成する副生成物が、反応に与える影響を考慮すると説明できることを明らかにした。学校教育の中では、化学反応で生成する副生成物の反応阻害性については詳しく学習しない。しかしながら、この教材を用いることで、実際の化学反応開発においては、副生成物による影響は非常に大きいことが理解できることを示した。

本研究によって改良された燃料電池を用いることで、高等学校の授業でも簡便に燃料電池の実験ができること、また燃料電池の実験から、酸化還元反応だけでなく、反応速度論、化学反応と化合物の構造など多くの単元の内容を学ぶことができることを明らかにした。

謝辞

本研究は工藤洋志君の尽力による。また、本研究に多大なるご協力をいただいた、文部科学省サイエンスパートナーシッププロジェクト「えひめ高校生サイエンスチャレンジ」、および同プロジェクト担当者の愛媛県総合教育センターの重松聖二先生に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 高効率・簡易燃料電池の開発／野曾原友行 東レ理科教育賞2006年
- 2) 備長炭を空気極としたグルコース燃料電池の改良／福山勝也・大橋淳史・大場茂 慶應大学日吉紀要, 2008 43巻, 63-74.
- 3) グルコース、メタノールを用いた簡易な燃料電池／谷川直也 化学と教育2000 48巻8号, 542-543.