

有機化合物を用いた燃料電池の高効率安定化

2年4組 石村 和濟 2年4組 犬飼 哲仁 2年4組 豊島 架惟
指導者 重松 聖二

1 課題設定の理由

水素をエネルギー源とした燃料電池自動車の量産型が市販され、改めて燃料電池が注目されている。一般的な燃料電池は水素を燃料として電気エネルギーを発生させており、騒音、振動が少なく有害物質が排出されないことが特徴である。水素は気体であるため、水素を連続して使用するには、燃料を貯める容器に圧力をかけて多くの水素を入れておく必要があり、作成に費用と時間がかかる。先行研究を調べていく中で、気体の水素ではなく液体のエタノールのような有機化合物を燃料として用いる簡単な構造の燃料電池があることを知ったが、得られる電流が少ないという課題があった。そこで、燃料として用いる有機化合物と電池の電極を工夫することで、高効率で発電し、かつ安定して電流が得られる燃料電池を作成できるのではないかと考え、本研究を行うことにした。

2 仮説

一般に実験で用いる燃料電池の電極は、触媒であるパラジウムをめっきしたニッケルが使用されている。今回、私達は、ニッケルに比べてめっきが難しいとされるステンレス（価格はニッケルの40分の1）を電極として用いることに挑戦することにした。ステンレスのめっきが難しいとされる主な理由は、表面の不動態被膜が反応を困難にしていると考えた。そこで、ステンレス表面の不動態被膜を除去した直後に、酸化防止剤を付着させることでパラジウムが安定してめっきできると考えた。また、燃料として用いる有機化合物についてもエタノール以外の有機化合物や1種類でなく複数の有機化合物を混合したものをを用いることで、燃料電池の高効率安定化が可能になるのではと考えた。

3 実験・研究の方法

(1) 本実験の燃料電池の仕組み

本実験において使用する燃料電池はアルカリ型燃料電池であり、負極で水酸化物イオンとエタノールが反応して電子を放出し、正極で酸素が還元される。エタノールは実際、アセトアルデヒドや酢酸に変化しながら最終的に二酸化炭素と水になる（図1）。

(2) ステンレス金網の不動態被膜の処理

ステンレスは、鉄にCrを含ませることで、鉄が酸化するよりも先にCrが酸化し、表面全体に酸化クロムの無色透明の強固な膜（不動態被膜）ができるため、さびにくい。ステンレス金網をめっきするためには、この不動態被膜を塩酸に溶かして除去する必要があると考えた。また、いったん溶かしても空気中ではすぐに酸化被膜が復活してしまうことを考え、塩酸で不動態被膜を溶かした後に、酸化防止剤として食品にも用いられているアスコルビン酸（ビタミンC）で処理し、酸化を防ぐことにした（図2）。

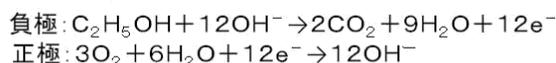
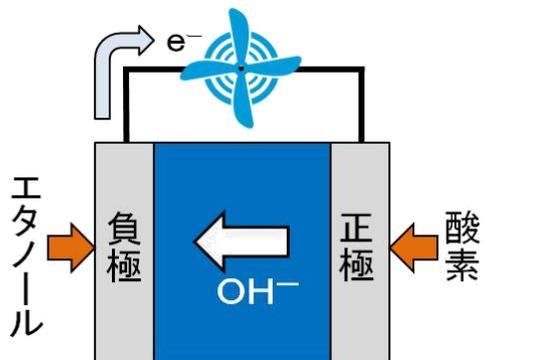


図1 アルカリ型燃料電池の仕組み



図2 不動態被膜の処理

(3) ステンレス金網の前処理

ア 4 mol/L 塩酸 50mL にアスコルビン酸 0.5 g を加える。この水溶液にステンレス金網を入れ、15 分間つけておく (図 2)。

イ 15 分後、金網をピンセットで取り出し、純水で軽く洗浄する。

(4) パラジウム触媒のめっき方法

ア 濃塩酸 5mL に純水を加えて 50mL にしたものに、塩化パラジウム 0.5 g を加え、マグネティックスターラーで攪拌して完全に溶解させ、褐色のめっき液をつくる。

イ トールビーカーにアで作った液 2.5mL を入れ、純水で 300mL に薄める。

ウ 図 3 のように電源装置の陰極を金網につなぎ、陽極に炭素棒をつなぐ。金網と炭素棒が接触しないように 0.9A でめっき液が透明になるまで電気分解し、金網にパラジウムめっきをする。



図 3 めっきの様子

(5) 燃料電池の作成

本研究で作成した燃料電池は図 4 のようにステンレス金網どうしにキッチンペーパーを挟み、正極側のキッチンペーパーには 1 mol/L 水酸化ナトリウムを 20mL しみこませる。

負極側のキッチンペーパーには 1 mol/L 水酸化ナトリウムを 10mL と燃料となるエタノールなどの有機化合物を 10mL ずつ混合したものをしみこませる。キッチンペーパーの間には溶液どうしの行き来を妨げるセロハンを挟み、全体が薄くなるように圧迫する。なお、正極側の電極には酸素が供給されるように空気中に触れるように上面側に設置した (図 5)。

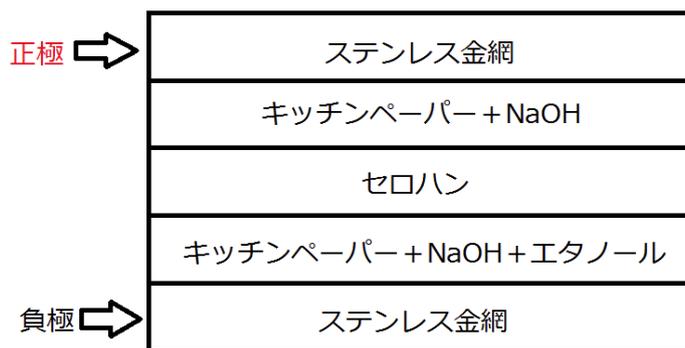


図 4 燃料電池の構造

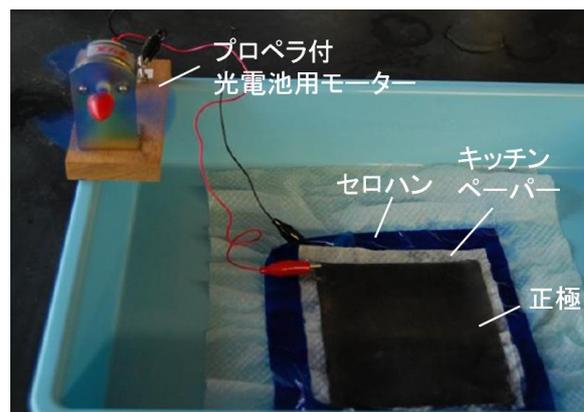


図 5 作成した燃料電池

(6) 実験に用いた燃料の種類と混合比

先行研究では燃料電池の燃料としてエタノールが用いられていたが、得られる電流が少ないという課題があった。そこで、別の有機化合物であるグルコースやアスコルビン酸、そしてそれらを混合したもので実験を行い、高効率安定化に有効な燃料を調べることにした。なお、アスコルビン酸 (ビタミンC) を 1.0 g としたのは、①液や③液 10mL に溶けるほぼ限界が 1.0 g であったからである (表 1)。

表 1 実験に用いた燃料

| | |
|---|------------------|
| ① | 99.5%エタノール |
| ② | 50%エタノール |
| ③ | 1.0mol/Lグルコース水溶液 |
| ④ | 0.2mol/Lグルコース水溶液 |
| ⑤ | ①+アスコルビン酸1.0g |
| ⑥ | ③+アスコルビン酸1.0g |

4 結果と考察

(1) ステンレス金網の前処理について

燃料電池の高効率化のためには、触媒となるパラジウムを電極にめっきする方法をどのように工夫するかが重要であると考えた。今回、私達は、めっき方法の工夫について自分たちの考えを深めるため、電極にニッケルに比べてめっきが難しいとされるステンレスを電極として用いることに挑戦にした。

まず、ステンレス表面の不動態被膜を塩酸で除去した後に、酸化防止剤として食品にも用いられているアスコルビン酸で処理することで、不動態被膜が再び生成することを遅らせることができた。

(2) めっき液の攪拌による効果について

めっき液を攪拌しないで、前処理したステンレス金網にパラジウムをめっきしたが、めっき液が黒ずみ、その後黒色沈殿ができた。取り出したステンレス金網のめっきもまだらであり、めっきできていない部分が多くあった。次に、めっき液を攪拌してパラジウムをめっきすると、図6のようにめっき液が透明になり、ステンレス金網も全体がきれいにめっきされていた。めっき液を攪拌しないで、めっきを行うとめっき液が黒ずみ、その後、黒色沈殿が生成したのは、 Pd^{2+} が陰極で電子を受け取った後、電極のステンレス金網に十分付着できず、はがれ落ちて溶液中を漂っているものだと考えた。マグネティックスターラーで溶液を攪拌しながらめっきをした場合、反応後の溶液が無色透明となり、できた電極を用いた燃料電池で得られる電流値は、表2のように飛躍的に大きくなった。



図6 無色になっためっき液

(3) めっき時における電気力線

めっき時におけるイオンの移動を考えるために、ステンレス金網の代わりにステンレス板でめっき液を攪拌した場合としなかった場合の結果について比較実験をした。この実験では Pd^{2+} の代わりに Cu^{2+} をめっきに用いた。その結果、攪拌しなかった場合には、陽極側の面にだけめっきがされた。これは、電気力線によってステンレス板の陽極側にだけ Cu^{2+} が誘導されたからであると推測した。また、めっき液を攪拌して実験を行うと、攪拌しなかった場合と結果はあまり変わらなかった(図7)。このことから、攪拌しても電気力線は金属板を透過しないことが分かった。

表2 めっきの際の攪拌の効果

| めっきの際の攪拌 | 得られた電極で作成した燃料電池の電流値 |
|----------|---------------------|
| 攪拌なし | 0.71mA |
| 攪拌有り | 62.0mA |

(4) めっき液の攪拌による Pd^{2+} の移動

なぜ、攪拌することで電極の性能が飛躍的に向上したのかを検証するため、 Pd^{2+} のイオンモデルとして青色に着色した人工イクラを用いることとし、その移動経路を観察した(図8)。

一つの人工イクラに着目してその移動経路を示したものが図9である。溶液を攪拌することで複雑な水流が発生することが分かった。このことから、攪拌する溶液中と攪拌しない溶液中では、多くの Pd^{2+} が電気力線に従った直線的な運動だけをするのではなく、上下左右にカーブをしながら溶液中を運動するのではないかと考えた。そして、図10のように、直線的な運動をするときにはステンレス金網の間を通過しやすかったのに比べて、水流によりステンレス金網に衝突しやすくなり、ステンレス金網全体がきれいにめっきされたと考えた。

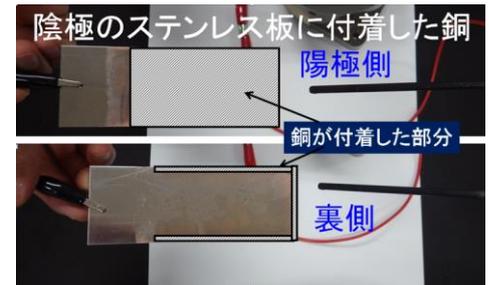


図7 陽極側だけに付着した銅



図8 Pd^{2+} の移動のモデル実験

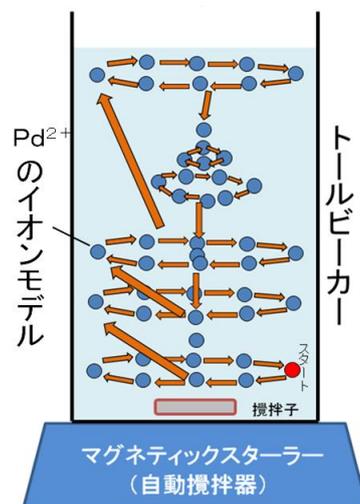


図9 攪拌に伴う Pd^{2+} の移動経路

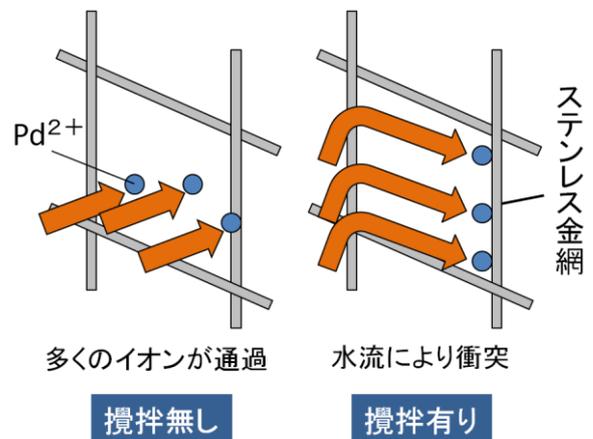


図10 攪拌に伴う Pd^{2+} の衝突

(5) 燃料に用いる有機化合物の種類による電流について

燃料として原液のままの99.5%のエタノールを用いた場合と、50%のエタノールを用いた場合について、電流の強さと時間との関係調べると、図11のようになった。グラフから、時間の経過とともに電流は減少していくものの、ゆっくりと減少していくことが分かった。また、濃度の大きい99.5%の方が高い電流が得られるが、半分の濃度の50%でもそれに近い電流を発生することが分かった。燃料としてのエタノールの有効性を確認できた。次に、1.0mol/Lのグルコース水溶液と0.2mol/Lのグルコース水溶液で同様の実験を行った。その結果、エタノールよりやや得られる電流が小さいことが分かった。また、濃度を小さくした場合、エタノールより得られる電流値の落ち込みが大きいことが分かった。

電池として時間経過とともに電極の劣化が進むのを防ぐことができると考え、アスコルビン酸との混合燃料を使って実験をした。99.5%のエタノール10mL、1.0mol/Lのグルコース水溶液10mLにそれぞれ溶ける限界近くのアスコルビン酸1.0gを溶かした混合燃料を使用した。その結果、図11のように、アスコルビン酸を加えることで、グルコース水溶液では45.7%、エタノールでは28.6%も電流値を大きくすることができることが分かった。混合燃料の方が強く安定して電流を取り出せることが分かった。

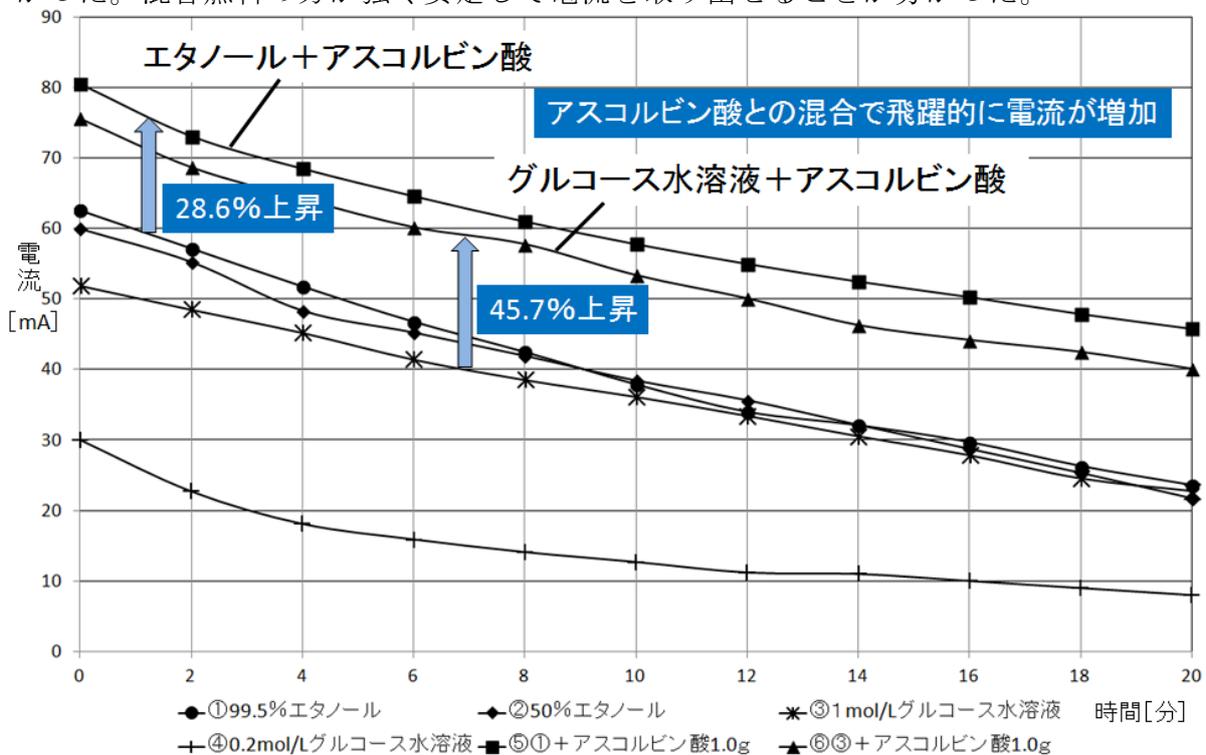


図11 燃料に用いる有機化合物の種類による電流の変化

5 まとめと今後の課題

パラジウムめっきをする際、めっき液を攪拌することで性能の高い電極を作成できることが分かった。また、その理由についても人工イクラによるイオンモデルの移動経路を観察することで、イオンの運動を推測することができた。燃料については、電極の劣化を防ぐ還元作用をもつアスコルビン酸との混合燃料とすることで、得られる電流を飛躍的に大きくすることができた。グルコースは、南予地域特産のミカンの果汁に含まれており、また、エタノールは日本酒に含まれている。このような身の周りの有機化合物を用いて、安全で手軽にエネルギーとして使えるようになって欲しい。今後は、今回用いた有機化合物以外のものについても調べ、燃料電池の可能性について研究していきたい。

参考文献

- 岡野光俊(2013)「燃料電池における基本的有機化合物の反応」『東京工芸大学工学部紀要』東京工芸大学工学部 Vol.36 No.1.