

グルコース形燃料電池(チューブ式供給モデル)の開発

～製作の工夫と活用実践報告～

山田 暢司

埼玉県立坂戸高等学校

【要約】手軽で扱いやすい燃料電池として、圧縮水素を使わず安価なグルコースの液体燃料と空気(酸素)により発電する電池教材を紹介する。チューブ式というユニークな構造により十分な出力を得ながら、医療用点滴セットで供給速度をコントロールすることで電池反応の定量的なモニターも可能となった。また、取り扱うことのできる学習内容も豊富で、視覚的にも教育効果の大きい優れた教材である。生徒実験での実践の他、電池製作の過程や工夫、コストの低減への取り組み、電池性能(IV特性)の測定データ等も報告する。

【キーワード】グルコース形燃料電池 酸化還元 新エネルギー 環境

1 はじめに

エネルギー需要の拡大や環境意識の高まりに応える形で、新しいエネルギーとしての燃料電池への関心が急速に高まっている。しかし、学校教育現場における教材化¹⁾への取り組みは、水素(圧縮水素)の取り扱いや教育課程(履修)上の問題もあって必ずしも順調とは言えない。一部先進校での類似の実践はあるものの、一般的な学校での通常授業では、扱えたとしても高価な既成教材の演示にとどまり、生徒実験を実施できる環境はほど遠いという現況である。

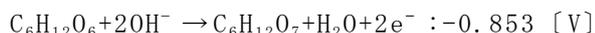
以上のような背景を踏まえ、取り扱いが容易・安全・安価なグルコースを燃料とする新しい電池教材の開発に取り組んだ。その結果、この電池が幅広く学習分野をカバーし、生徒実験の教材としても優れていることがわかった。その開発の経緯や授業での実践等を簡単に報告する。

2 グルコース形燃料電池の開発

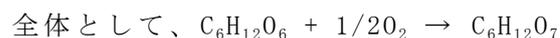
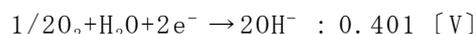
(1)グルコース形燃料電池の基本反応
(pic.1)

①電解液は強塩基(KOH)水溶液：移動イオンはOH⁻、正極での電子供給源としてグルコースの還元力を利用したものである。

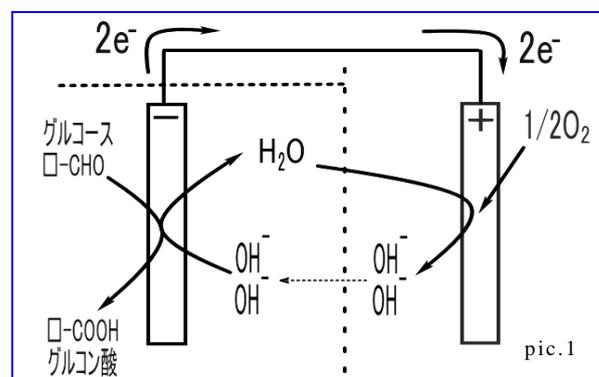
・(-)極：グルコースが酸化され、グルコン酸が生成する。



・(+)極：空気中の酸素 O₂ が電子を受け取り、還元される反応が起こる。



$E=1.254 [V]$ となる。 $\Delta G^\circ = -242 [kJ/mol]$, 理論的電池容量 53.6Ah/kg, エネルギー密度 381WAh/kg



②電極：ニッケル Ni 金網(200mesh, 線径 d=0.05mm, 空間率 A_o=36.8%, 面積 120×70cm=84cm²)にパラジウム Pd を電解メッキ処理したものを使用。電解メッキ浴は、PdCl₂ 0.160g を濃塩酸 HCl 5.6mL に溶解し純水を加えて 450mL ([Pd²⁺]=2.00 × 10⁻³mol/L, [HCl]=0.40mol/L)とし、電流密度 16mA/cm², 25°C, 5min でスターラー攪拌する。(ニッケル金網のサイズ、メッキ浴の容積や濃度等は、学校で一般的な 500mL ビーカーの使用を想定した)

(2)基本モデル『平置き型』の作成と放電特性の測定

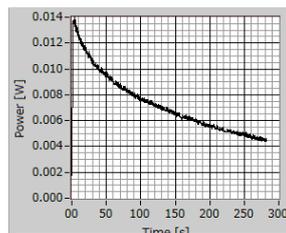
①基本モデル『平置き型』の構成と作成：

ニッケル電極(正)の上に電池隔膜(半透膜:セロハン)を重ね、さらにニッケル電極(負)を重ねて空気(酸素)に触れる状態にしただけの3層構造である。



- ② 負極側をグルコース(+水酸化カリウム電解液)に浸す:回路に電流が流れソーラーモーターの駆動が確認できるが、数分経過後に停止してしまう。
- ③ 『平置き型』の放電特性をモニター(FCM3:h-tec製)により測定する。

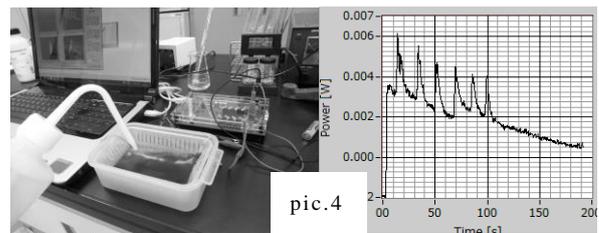
a. pic.3からは、燃料枯渇による極端な電圧降下が確認できた。電圧降下をもたらす



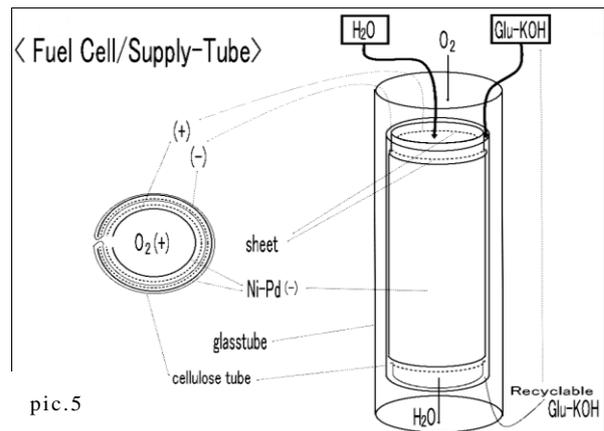
内部抵抗としては、濃度抵抗(電極板付近のグルコン酸等の生成物の蓄積滞留)、導電抵抗(電解質液と隔膜間のイオンや電子輸送、CO₂によるKOHの導電率低下)、活性化抵抗(気体・触媒面・溶液の三相構造での界面抵抗)、メッキ不良による触媒劣化)の他、電池隔膜のグルコース溶出(クロスオーバー)も考えられる。これらを要因とする電圧降下は、電池素材としてのグルコースの利用が敬遠されてきた理由である。

- b. 追加的実験: pic.4は、正極表面の空気との接触による乾燥や電極板付近の水酸化イオン蓄積滞留による濃度抵抗を減じるために、20秒間隔で5mLの純水を電極に注ぎ込んだ場合の出力-時間曲線である。純水洗浄(リフレッシュ)効果が大きいことがわかり、純水補給の点滴セット使用が有効で

はないかと考えた。



- (3) 新しい燃料電池教材『チューブ式供給モデル』の構成: 『平置き型』の問題点を改良したものである。(pic.5)



- ① 電極: Pdメッキ処理済みニッケル電極(-)をチューブ状透析用セロハンに包み、電解液の混合を防ぐ電池隔膜として使用。また、燃料が電極に均等に拡散するための液体保持シート(不織布:レーヨン製)を挟み込む。さらに、層状セルを筒状に丸め、透明ビニールチューブ(26mmφ×200mm)に差し入れて、管内部から(+)極に空気(酸素)を供給するというユニークな形状である。(pic.6)



- ② 燃料補給方法: 燃料(空気・酸素-グルコース・KOH電解液)は医療現場で使用される点滴セット(pic.7)により供給。電池セルを鉛直状に固定、燃料を定量的に、重力を利用して偏りなく供給する。また、正極の三相構造を安定に保つために、



正極表面に純水を注ぎ込む。電池セルを通過した補給液は下方にため置き必要に応じてリサイクルする。

3 『チューブ式供給モデル』の電池特性測定および考察

(1) 基本測定条件

①負極への燃料供給：室温 25℃、点滴セットにより 30drops/min で滴下。0.200mol/L グルコース-2.0mol/L 水酸化カリウム溶液を滴下。グルコースの滴下速度は $6.6 \times 10^{-6} \text{mol/s}$ となる。

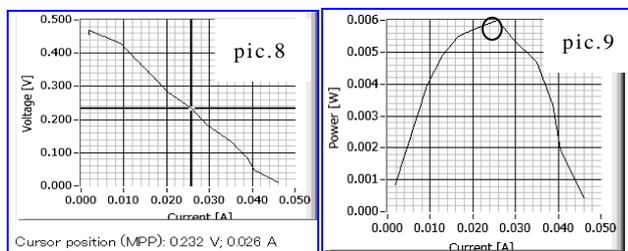
②正極への純水供給：室温 25℃、点滴セットにより 30drops/min で滴下。電極上端より、表面に純水を注ぎ込むようにして供給する。

(2) 電池特性の測定および考察

①電池特性 (I-V, C-P 相関) 測定結果：モニター (FCM3:h-tec 製) による測定 (pic. 8-9)

a. 開放電圧： $V_{oc}=0.47[V]$ ，短絡電流： $I_{sc}=0.046[A]$ ，出力特性 (C-P) より最適動作点： $P_{max}=6.0\text{mW}$ ($72 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)

b. 最適動作点 (P_{max}) での変換効率： $P_{max}/\Delta G_{Glu}^{\circ}=0.44\%$



○→maxpoint

②これまでの同様のタイプの燃料電池 (アスコルビン酸などの還元性有機電池等) では、電力微弱のために作動電流の小さいマイクロモータが必要なケースが多かったが、教育現場で普及している一般的な教材であるソーラーモータでの長時間駆動が可能となった。

(3) 項目別考察

①内部抵抗について：『平置き型』で極端な電圧降下をもたらした内部抵抗を大幅に抑え込み安定した出力を維持できるようになった。特に、正極側への純水供給の効果は大きく、その制御により三相構造 (pic. 10：気体・酸素-Pd 触媒層 (Ni)-

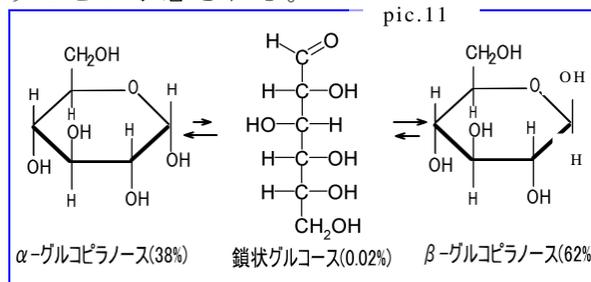
電解液) の維持に貢献していることがわかった。

②パラジウム電解メッキの最

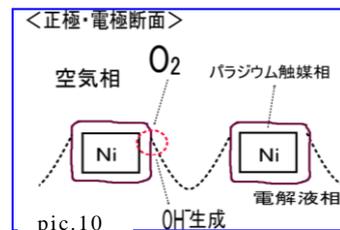
適条件について：メッキ完了までの時間は要するが、電流密度が小さく ($4\text{mA}/\text{cm}^2$) でも十分な触媒能力を発揮することがわかった。また、 $16\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上では、短時間に完了するものの、水素の発生によるメッキ破壊が生じやすくなってしまふことが難点であった。さらに、 PdCl_2 使用量は、開放電圧との相関を単純化すると基本量の $2.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ で十分であることも明らかとなっている。これによる Pd の Ni 表面における担持量 (上限) 計算値は、 $1.26\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

③電解液 (KOH) 濃度の影響について：濃度は 0.50mol/L まで低下させても、大幅な出力低下が起こらなかった。KOH 溶液の活量のピークは、 4.8mol/L もの高濃度で出現するが、危険すぎる濃度まで高める必要のないことも明らかとなった。

④燃料 (グルコース) の濃度の影響について：グルコースは、 $4.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ でも十分な出力を得ることができた。還元性を発揮する鎖状グルコースへの平衡移動の影響²⁾によるものと考えられる。還元型の鎖状グルコースが消費されても、新たに鎖状グルコースが供給されるのであろう。(pic. 11)ただし、この反応は緩やかであり、高濃度 (1.5mol/L 以上) 下では、液体 (燃料) 保持シート付近での粘性による燃料滞留の影響が次第に大きくなっていくであろうことが予想される。



⑤放電による耐性テスト：連続放電 (6h) や電池セルを解体洗浄し長期間 (30 日以上)



高塩基 (5mol/L) 溶液に浸した後、負荷時 (15Ω) での 50 回以上のモニターによっても、大幅な劣化は見られず、高い耐性を有することが確認できた。ただし、セルロースチューブは乾燥させてから再利用すると著しく劣化することがわかった。

4. 授業(生徒実験)での実践報告

3 年生の化学Ⅱの授業で、この教材を用いての生徒実験 (4 人×10 班) を実施した。実践を通じて、工夫やポイントとなることを何点か報告する。

(1) グルコース試薬の代わりにソフトドリンク (グルコース入り飲料) を用いて効果を狙う：市販のグルコース濃度が 0.2mol/L 程度のドリンクでもモータは十分に回すことが可能である。身近な物質であるグルコースの還元性について関心と理解を深めることができる。

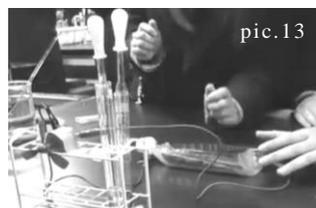
(2) コストダウンを図る：Ni 金網は m^2 単位 (¥15,000-20,000/ m^2) で購入でき、約 50 班分の実験が可能であるが、使用済み Ni 金網の再利用により材料費を大幅に削減することができる。再利用では、重ねてメッキすることにより触媒機能も向上するので一石二鳥である。

(3) 教育課程との整合性：酸化還元と電池反応での生徒実験は「ダニエル電池」が主流であり、燃料電池の扱いは後回しになっているのが実態である。むしろ、イオン反応やモル濃度、メッキ形成、触媒の働き、新エネルギーや環境、新技術の紹介として扱えば学習の幅が広くなり応用が利く。さらに、電気化学反応や生体内での糖分解など、物理や生物分野との関わりにも触れることが可能である。

(4) 実験時間を 20 分程度まで短縮が可能

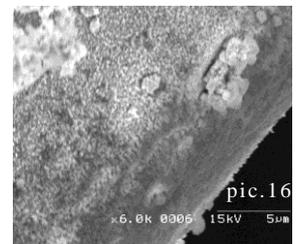
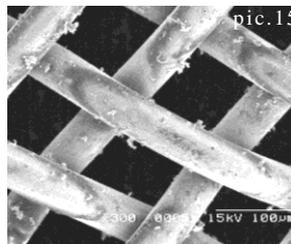
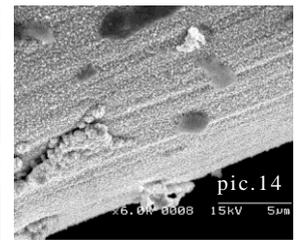
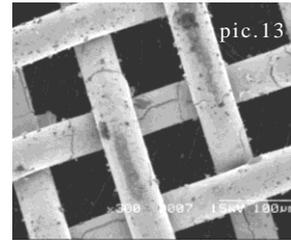
- ① 試薬 (メッキ浴) を事前に調整しておく。
- ② 点滴セットによる液体供給を実施せず、

ペットボトルを切断した平置きモデル (pic.12) で実施する。燃料供給についての



定量的な扱いはできないが、ソーラーモータは元気よく回転し教育効果は大きい。

③ 無電解メッキを実施する：メッキ浴に Ni 金網を 10 分浸しておくだけで一定の出力 (電解メッキの 1/2 程度) は得られ、ソーラーモータ駆動も可能である。特に安定電源の環境がない場合には有効である。無電解メッキの状態は、SEM 画像 (pic.13-16) を観察する限り、極端な形状の変化は見られない。



上段：電解メッキ 左：×300 右：×6000
下段：無電解メッキ 左：×300 右：×6000

5. おわりに：成果および今後の課題

これまでの成果として「①チューブ式電池セルにより安定した出力が得られるようになった ②グルコースにより作業行程を安全かつ簡素化し大幅なコスト軽減を図ることができた ③点滴セットの燃料供給による定量的モニターが可能となった」を挙げたい。これらは、これまで学校現場ではほとんど実施されていない生徒実験教材としての可能性を大きく広げるものである。今後は、メッキ条件や液体保持シートの効果、温度条件など、電池機能の追加データを得る必要がある。また、効果的な実験指導の手順と課題の明確化、実験コスト軽減、履修内容との整合性等について検討していく予定である。

6. 参考文献

- 1) 谷川直也『化学と教育 48 巻 5 号 (2000)』日本化学会
- 2) S. Kerzenmachera, J. Ducree, R. Zengerle『Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells』