

燃料電池

長船裕輝
阿比留一智

【概要】

燃料電池の携帯化を目指した研究を行った。

燃料液は液体であるから、アルギン酸カルシウムゲルを用いて固形化させ、携帯しやすくした。

その結果、性能を低下させることなく燃料を固形化することができた。

燃料電池を携帯するには安全性が必要である。そのため燃料には安全である糖類を使用した。糖類はヘキソースの8つの光学異性体を使用した。

その結果ケトヘキソース、特にその中のD-フルクトースが燃料に適していることがわかった。

アルデヒド基を持たないケトヘキソースの方が燃料に適している理由を深く考察した。

そして、その理由はケトヘキソースが塩基性水溶液中でアルドヘキソースと平衡状態になること、その平衡が緩やかに移動すること、平衡の中間体が酸化されやすいことであることを見いだした。

We researched on fuel cell to make it portable.

Liquid fuel is leaky and unwieldy so we make it like solid using sodium alginate gel.

Portable fuel cells need to be safe. So we chose saccharide.

Ketose is better than aldose to use for fuel cell.

It is because ketose and aldose are in equilibrium.

【研究目的】

近年、携帯電話は大きく進化し、ガラパゴス携帯からスマートフォンへの移り変わりが見られた。そのため携帯電話で出来ることの幅は広がったが、逆に失った物もある。それがバッテリー持続力の低下だ。その結果、スマートフォンと共にモバイルバッテリーを持ち歩くという、全くスマートでは無い現状を生み出している。私たちはその現状を少しでも改善し、如何にしてITライフの向上を実現するか考えた結果、スマートフォン自体ではなく、モバイルバッテリーに着目した。私達はもしモバイルバッテリーの充電時間を大幅に短縮、もしくはその場で発電し、充電時間をゼロにすることが可能ならば、全体の充電時間を短縮でき、よりスマートな生活を送ることができるのではないかと考えた。そこで私達はその場で発電でき、環境にも配慮が行き届いている装置、**燃料電池**を携帯化することにした。しかし、燃料電池を携帯化するには次の問題点が挙げられる。

- ① 燃料電池の燃料が液体であるため、漏れやすいこと。
- ② 携帯するため、燃料電池を薄くすること。
- ③ 燃料の安全性を向上させること。

①,②の問題点を解決するために実験1では**燃料の固形化**(燃料電池の新構造の検討)を、③では**実験2 安全な燃料の検討と起電力の調査**及び**実験3 安**

全な燃料の検討と最大電流の調査をすることにした。

【仮説】実験1

私達は燃料電池を携帯化するに当たり、部品の一部であるセパレータであるセロハン紙に注目した。燃料電池内でのセロハン紙の役目はイオンや小さな分子を通すことである。そのため、セロハン紙の代わりに、同じような性質を持った固体状のものを採用すれば、液体燃料の固形化を実現出来るのではないかと考えた。その上セパレータが省略可能になるので、薄型化にも恩恵を与えることが可能だと考えた。

実験2,3

燃料電池の燃料に使われている燃料にはメタノール、エタノール、ギ酸、グルコースなどがあり、これらの中で一番安全性が高いのは糖類であるグルコースである。したがって糖類の使用を検討し、希少糖甲子園に出場したことや、近年希少糖が注目されていることを踏まえて、単糖に重点を置いた。

単糖($C_6H_{12}O_6$)には多数の光学異性体が存在する。その中でも一般的なD-フルクトース、D-ガラクトース、D-マンノース、D-グルコースの他に、今回は希少糖生産技術研究所に協力を仰ぎ、希少糖としてD-プシコース、D-アロース、D-タガトース、L-ソルボースを研究サンプルとして使用できた。これ

らの 8 つの糖はそれぞれ光学異性体であるため、還元力に違いがあることが知られている。もし還元力の違う糖を燃料電池の燃料として使用すると、性能に違いが見られるのではないかと私達は考えた。そして、アルデヒド基を持つアルドヘキソースは燃料に適していると予想した。

【実験器具】予備実験

水酸化ナトリウム水溶液 (0.5mol/L), 中性洗剤, 歯ブラシ, ステンレス金網 (10cm×20cm), 直流電源装置, 塩化パラジウム (II), 塩酸 (6mol/L, 2mol/L), L-アスコルビン酸

実験 1

予備実験で作成したパラジウムめっき済みステンレス金網 (5cm×5cm) 2 枚, 塩化カルシウム水溶液 (2%) アルギン酸ナトリウム水溶液 (1%), 水酸化ナトリウム水溶液 (0.5mol/L), エタノール (1.0mol/L), クッキングシート, セロハン紙

実験 2

予備実験で作成したパラジウムめっき済みステンレス金網 (5cm×5cm) 2 枚, パソコン, DataStudio, 電圧/電流センサー, 導線, ピンセット, ヘキソース (D-フルクトース, D-ブシコース, D-ガラクトース, D-マンノース, L-ソルボース, D-グルコース, D-アロース, D-タガトース)

実験 3

予備実験で作成したパラジウムめっき済みステンレス金網 (5cm×5cm) 2 枚, 可変抵抗 (Max1000 Ω, YAMABISHI ELECTRIC 製), 導線, テスター (島津理化製), 固定抵抗, ヘキソース (実験 2 と同じ)

【実験方法】予備実験 (電極の作成)

① ステンレス金網にアルカリ洗浄を行う

(1) 水酸化ナトリウム水溶液 (0.5mol/L) 100ml に中性洗剤 (ヒカリエース) 20ml を入れる。

実験 2

※電極は実験 1 と同じものを使用した。

① 燃料液の調製

$C_6H_{12}O_6$ (0.050mol/L) 20ml と NaOH (1mol/L) 10ml を混合した。

② 回路を作る

燃料電池を組み立て, 電圧/電流センサー (島津理化製), DataStudio をインストールしたパソコンを接続する。

③ 電圧を計測する

DataStudio 内でセンサー読み取り間隔を 1 秒に設定し, 30 分間電圧を計測する。

(2) ①(1) にステンレス網を浸し, ブラシでこすってアルカリ洗浄し, 酸化皮膜を除去する。

② ステンレス金網に酸化被膜防止処理を行う

(1) 塩酸 (2mol/L) に L-アスコルビン酸を濃度が 1% になるように溶かす。

(2) アルカリ洗浄をしたステンレス網を速やかに②(1) に 15 分つける。

③ ステンレス金網にパラジウムめっきを行う

(1) めっき液の調製

塩化パラジウム (II) 50mg/L, 塩酸 0.04mol/L のめっき液を調製した。

(2) ステンレス網のめっき

③(1) のめっき液で②のステンレス網を 2V, 2A で 5 分間電解めっきした。

実験 1

① 燃料液の調製

アルギン酸ナトリウム水溶液 (1%), エタノール水溶液 (1.0mol/L), 水酸化ナトリウム水溶液 (0.1mol/L) の燃料液を調製した。

② 燃料電池の組み立て

A と B に分けて実験を行った。

A (電解質膜にセロハン紙を用いた場合)

燃料液をそのまま使用した。(図 1)

B (電解質膜にアルギン酸ゲルを用いた場合)

燃料液に塩化カルシウム水溶液 (2%) を吹き付け, 燃料液をゲル化させた。(図 2)

③ A, B の起電力と最大電流を測定

起電力を計測する際には回路に燃料電池とテスターを直列に接続して測定し, 電流を測定する際には回路に燃料電池, テスター, 消費電流 27mA のモーターを直列に接続して測定した。

この実験を 5 回行った。

実験 3

※電極は実験 1 と同じものを使用した。

① 可変抵抗, 導線, テスター 2 個, 固定抵抗を回路が設立するように接続する。

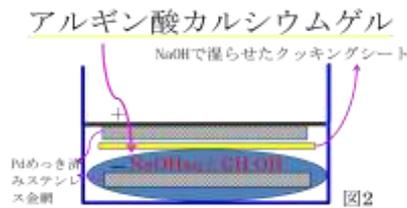
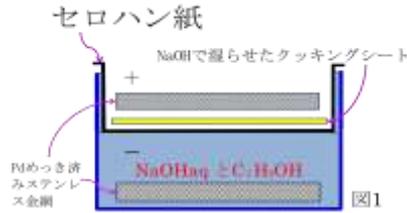
② 抵抗値を上げながら電圧と電流を計測する。

③ ②のデータで電力を計算した。

表 1 実験に使用した燃料電池の比較

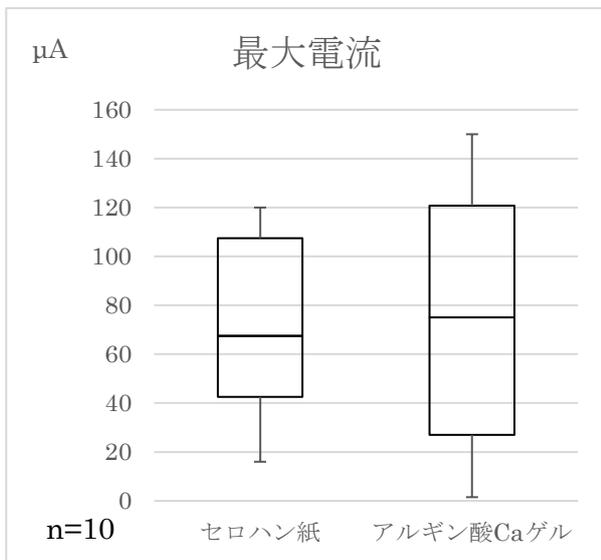
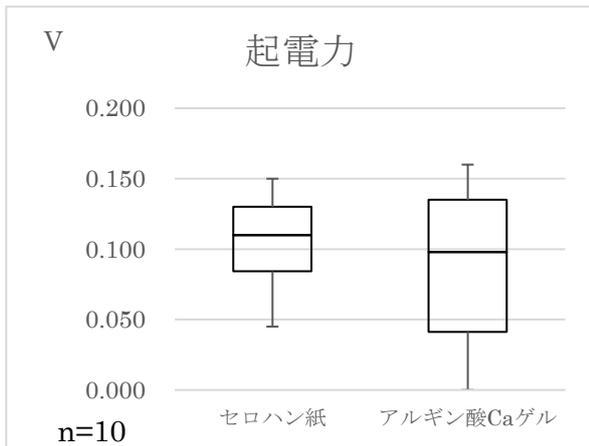
	実験 1 A	実験 1 B	実験 2	実験 3
燃料	C_2H_5OH	C_2H_5OH	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
電解液	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH

セパレータ	セロハン紙	アルギン酸Caゲル	セロハン紙	セロハン紙
電極	ステンレス網	ステンレス網	ステンレス網	ステンレス網
触媒	Pd触媒	Pd触媒	Pd触媒	Pd触媒



【実験結果】

実験 1



実験 2

表 4 各種糖の起電力の順位

順位	計測開始直後	30 分後
1	D-ブシコース	D-フルクトース
2	D-タガトース	D-ブシコース
3	L-ソルボース	D-タガトース
4	D-フルクトース	D-グルコース
5	D-グルコース	D-アロース
6	D-ガラクトース	D-ガラクトース
7	D-マンノース	D-マンノース
8	D-アロース	L-ソルボース

実験 3

表 5 各種糖の最大電流と最大電力の順位

順位	最大電流	最大電力
1	D-フルクトース	D-フルクトース
2	D-ブシコース	D-グルコース
3	L-ソルボース	D-ブシコース
4	D-タガトース	L-ソルボース
5	D-ガラクトース	D-マンノース
6	D-グルコース	D-タガトース
7	D-マンノース	D-アロース
8	D-アロース	D-ガラクトース

【考察】 実験 1

実験結果よりアルギン酸カルシウムゲルは燃料を固めることができる。また、イオンを通すことができる。

実験 2

同じヘキソースでも起電力に違いが見られた。これは糖の構造と触媒との相性によって生まれたと推測する。

実験 3

ケトヘキソースの最大電流がアルドヘキソースよりも高くなった。これは、ケトヘキソースがアルドヘキソースよりも酸化されやすいことを示している。しかし、ケトヘキソースは酸化されやすいアルデヒド基を持たない。(図 3) このような結果になった原因を考察する。

例えばケトヘキソースである D-フルクトースで考える。燃料液は塩基性であったから D-フルクトースはロブリー・ド・ブリュイン=ファン・エッケンシュタイン転位を起こし D-グルコースと D-マンノースと、平衡状態となる。(図 4) このときの中間構造はエンジオール基を持つ。

(図 5) これは酸化されやすいアスコルビン酸にもあり (図 6) , この中間構造はアルドヘキソースのアルデヒド基よりも酸化されやすいと考えた。また 35°Cの飽和石灰水においては完全な平衡状態となるのに 5 日間かかることから水酸

化ナトリウム水溶液においても平衡状態となるのに時間がかかると考えられる。

35℃の飽和石灰水における平衡状態の時のD-フルクトース, D-グルコース, D-マンノースの割合(図4)から考えると, D-フルクトースを溶かしたときD-グルコースに平衡が大きく移動しようとする。このとき大量の, エンジオール基を持つ中間構造ができるためケトヘキソースがアルドヘキソースよりも酸化されやすいと考えた。

ところでロブリー・ド・ブリュイン=ファン・エッケンシュタイン転位はアルドヘキソースであるD-グルコースやD-マンノースでも起こるが, 平衡状態の時のD-フルクトース, D-グルコース, D-マンノースの割合(図4)を考えるとケトヘキソースであるD-フルクトースよりは平衡が移動しようせずエンジオール基を持つ中間構造ができる量が少ないと考えられる。

この考え方はD-フルクトース以外のケトヘキソースにも適用できるのではないかと推測する。

【結論】実験1

燃料液をアルギン酸カルシウムゲルで固めることにより燃料が漏れることを防ぐことができる。また同時にセパレータとしても使用できる。

実験2, 3

燃料にはケトヘキソース, 特にD-フルクトースが最も適している。

ケトヘキソースがアルドヘキソースよりも最大電流が高いのは, ロブリー・ド・ブリュイン=ファン・エッケンシュタイン転位のときにできる, エンジオール基を持つ中間構造が関係していると考えられる。

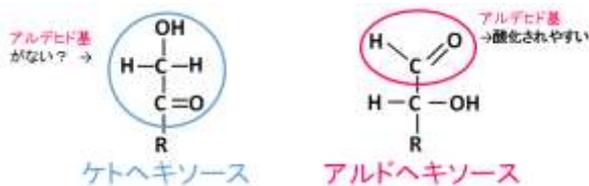


図3 ケトヘキソースとアルドヘキソースの比較

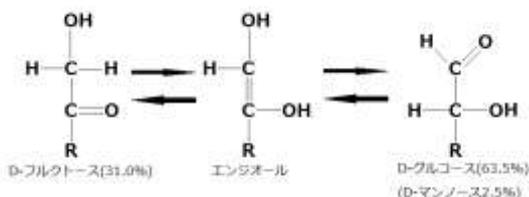


図4 ロブリー・ド・ブリュイン=ファン・エッケンシュタイン転位

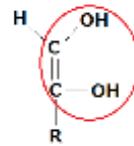


図5 エンジオール

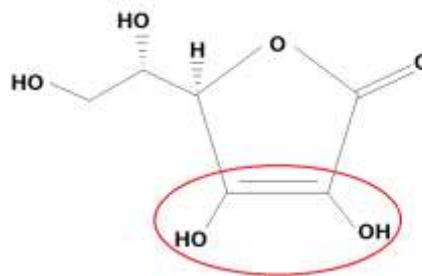


図6 アスコルビン酸

【参考文献】

林 正幸, “安房高型燃料電池の製作メモ” 2005-12

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/masa/ne29.htm> (参照 2012-7-24)

第55回日本学生科学賞出品票「様々な糖の還元力の強さの検証」 研究者 鈴木琢磨

第六回希少糖甲子園発表用パワーポイント「探ろう, 糖の識別方法を!!」

研究者 遠藤誠也 長船裕輝 福田裕樹 水野功一

杉浦光, 谷俊一郎, “有機化合物を燃料とする燃料電池の製作.” スーパーサイエンスハイスクール課題研究集録. 徳島県立城南高等学校. 2010.

化学大辞典 9. 化学大辞典編集委員会. 南條正男. 1987, 993p

【感想】

次世代モバイルバッテリーを検討するに当たって, 燃料電池の携帯化に挑戦するという貴重な体験ができたことは, 非常に喜ばしいことだと思いました。