

高等学校で作れる燃料電池, そしてこれからの燃料電池

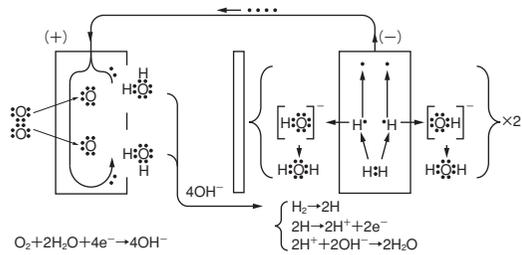
洛北高等学校サイエンス部顧問 藤本卓司

1. はじめに

本校サイエンス部では燃料電池の開発に取り組んできた。既存の燃料電池をそのまま作るのではなく、できるかぎりオリジナルなものをめざした。

2. 面接触型燃料電池の試作

燃料電池には色々な種類のものがあるが、常温である程度の出力が期待できる塩基型を理論のベースとした(図1)。



燃料電池の出力の主な要因は温度、電解液の濃度、触媒の種類であり、温度は常温で、電解液の濃度は75パーセントが最適とされているが、高等学校で行う実験故に安全を考慮すると2mol/lぐらいが限界と考えられ、触媒の選定が最も重要と認識した。

一極では水素分子が触媒に吸着されて水素原子に解離し、水素原子が電子を+極に向かって出す。+極では酸素原子が触媒に吸着されて酸素原子に解離され、電子を受けて水分子と共に水酸化イオンになる。触媒の力は水素や酸素の分子を原子に解離させる力ということで、その大きさを比較するのに次のような実験をした。

白金(Pt)をニッケル200メッシュにメッキしたものの、同様にパラジウム(Pd)をメッキしたものの、PtとPdをメッキしたもの、備長炭を用意した後、これら4種類を個々にステンレス線でつなぎゴム栓に付けアクリル管に差し込んだ。水を入れ酸素ガスと水素ガスを1:2で水上置換し、水素と酸素が反応して体積が減る(水面が上昇する)速度を1分ごとに記録し、比較した(図2)。

結果としてはPtとPdをメッキしたものが初期

には最も水面の上昇速度が大きい、その後、徐々に鈍くなる。これに対してPdだけをメッキしたものは一定の速度で水面が上昇する。この原因としては、Ptは分子を解離させる力は大きい、

解離してできたH⁺が触媒から離れず反応が抵抗を受けるためと考えられる。市販の燃料電池ではセパレーターとして炭素繊維などを使っているようであるが、本校では触媒はPdを用いセパレーターは使わないことにした。

ペットボトルを本体とし、NiメッシュにPdをメッキした触媒電極を入れ、2mol/lのKOHaqを電解液とした1号機(図3、4)を制作した。

出力は電圧0.85V、電流60mAで太陽電池用モーターは十分回るが、2リットル近くKOHaqを必要とし、大きさの割に出力が小さい。これは気体、液体、触媒が接する線の部分だけでしか反応が起こらないためであり、この線接触型タイプの限界が見えた。ただ1号機は反応と共にH₂とO₂が2:1で消費されてゆくのが見えて解り、機構が理解しやすいことから図2の実験と併せて燃料電池を説明する教材としては最適なものである。

次の段階としてより大きな出力を持つ面で反

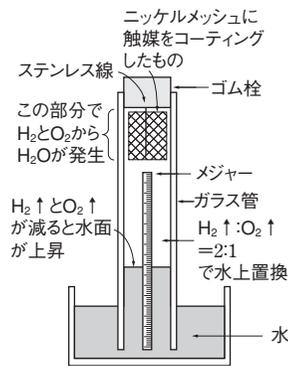


図2 触媒の選定実験



図3 燃料電池1号機

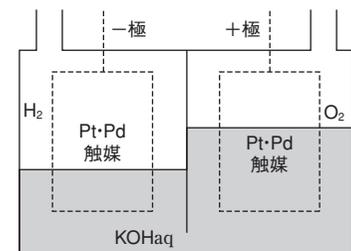


図4 1号機の原理

応する面接触型燃料電池の開発に取り組んだ。こうしてできたのが2号機(図5、6)である。

これは直径7cmのプラスチック容器を利用したもので、ぬらしたセロハンとPdメッキしたニッケルメッシュを密着させて、直径1cmの穴を多

数あけた容器の蓋に他の蓋をホットボンドで接着したものを本体にねじ込んだもので、0.85V、700mAを計測した。電流値は大きいものの電圧は変わらず。1号機よりはかなり小さくなったが、まだまだコンパクトとは言えないものである。従って、図5に見るように直列に接続して電圧を上げようとするとかなり大きくなる。

そこでフィルムケースを本体とするコンパクト型の3号機(図7、8)を制作した。

3号機ではO₂の気室を無くし、酸素ガスは空気中のO₂を用いることにした。一般的に塩基型は電解液のKOHaqが空気中のCO₂で中和されるため空気は用いられないとされているが、2週間ぐらいは大きく出力が下がることが実際使ってみて解ったからである。これで3号機は更にコンパクトになった。

3号機はコンパクトであり電流値が比較的大きいことから直

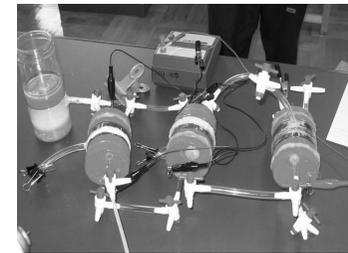


図5 燃料電池2号機

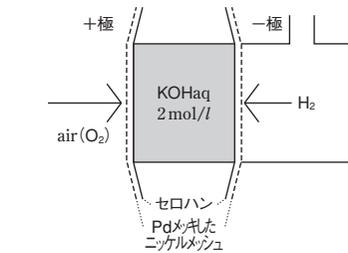


図6 2号機の原理図



図7 燃料電池3号機

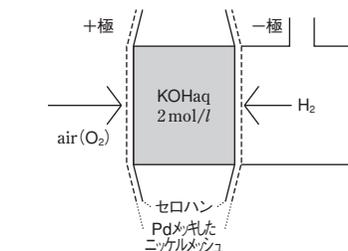


図8 3号機の原理図

列に接続することで大きな出力を取り出せる。図9のように模型自動車に搭載して動かすことも可能である。

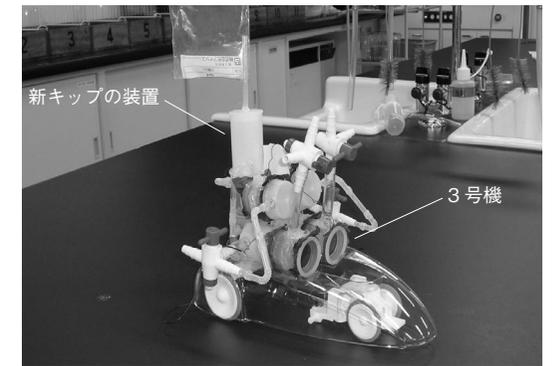


図9 3号機を搭載した模型自動車

3. 燃料電池と相性の良い新型キップの装置

燃料電池は水素ガスを必要とする。そこで燃料電池の開発と共に水素供給装置の開発も手がけた。こうしてできたのが「新キップの装置」(図10)である。1862年に発明されたキップの装置(図11)は大型ガラス機器で固体と液体を反応させて気体を発生させ、気体が必要でないときは気体を送る管を閉じることで気体の圧力により液体を下げ、固体と液体を分離させ気体の発生を止める装置である。固体を亜鉛(Zn)、液体を希硫酸(H₂SO₄aq)として水素ガスをキップの装置で発生させる。このキップの装置を燃料電池に接続しておく消費した水素ガスの分だけ圧力が下がり希硫酸が上昇して亜鉛と反応し、消費した水素の量だけ水素が発生する。つまり水素ガスの自動供給ができることに着目した(図12)。

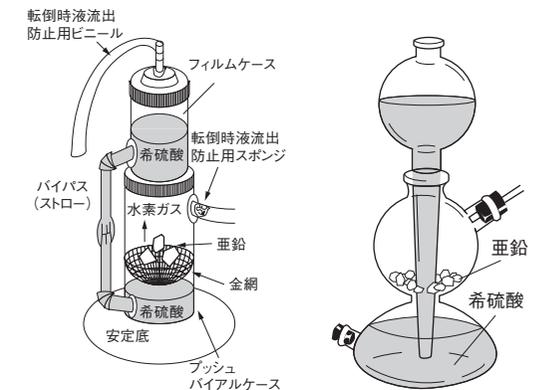


図10 新キップの装置

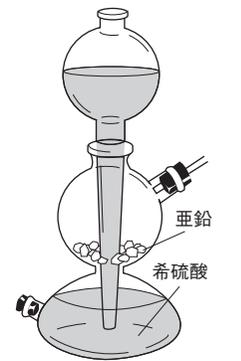


図11 キップの装置

しかし、本当のキップの装置はガラス製の大型の器具で“大きすぎる”, “重すぎる”, “倒れると液がこぼれる”など小型燃料電池と組み合わせるには不都合な点が多い。これらの点を改善したのが、「新キップの装置」である。本体は、フィルム

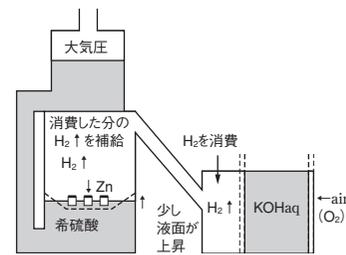


図 12 新キップの装置の原理図

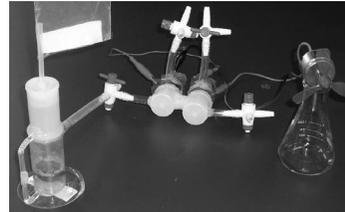


図 13 3号機と新キップの装置を組み合わせさせて発電しているようす

ケースと「プッシュバイアル」という少し大型のフィルムケース状のプラスチック容器で、ストローをバイパスとしてこの二つをつなぎ、プッシュバイアルの中に金網を張るといって極限にまで構造を単純化したものである。非常にコンパクトで軽く、倒れてもすぐには液漏れせず、燃料電池と共に模型の車に搭載することも可能である。実際に使ってみると実に効率よく水素ガスを供給し、3号機と組み合わせると数十 ml の 2mol/l の希硫酸で普通の模型用モーターを 1日作動させることができた(図 13)。

このように燃料電池との相性が非常によい「新キップの装置」であるが、上記の改良点の他にも元のキップの装置より優れた点が多い。

- (1) メッシュで固体を受けているため粒子の細かい固体も利用できる。
- (2) プッシュバイアルの蓋を取り、固体、液体の出し入れが簡単にできる。
- (3) 非常に安価で簡単に作ることができる。
- (4) 多様な実験に合わせて色々な大きさ、形のものを自由に作ることができる。

例えば、本校で実際に使用した例であるが、陽イオン分析において加える H_2S を発生させる場合には図 14, 15 で示す少し大型のモデルを制作した。このモデルでは金属メッシュはアクリルパイプに接着する。このことでねじ込み蓋をあげると金属メッシュも一緒に上がってくるので、より固体の出し入れが容易になる。また、下部にコックを取り付ける



図 14 新キップの装置(大型モデル)

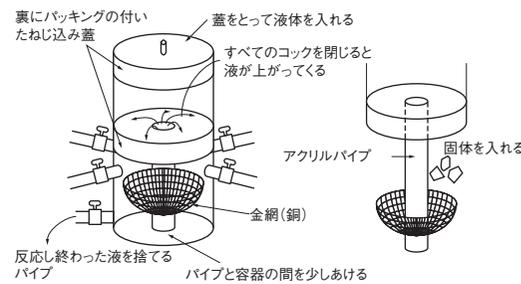
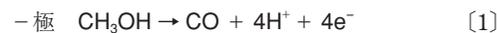


図 15 大型モデルの原理図

ことで液の入れ替えが容易にできる。

4. ダイレクト型燃料電池の試作

燃料電池には水素が必要と書いたが、ダイレクト型メタノール燃料電池は水素ガスを必要としない。ダイレクト型の原理は下記の反応式で示すように一極側でエタノールから触媒によって水素原子を取り出し水素イオンと成る際に電子を出す。+極側では酸素ガスと希硫酸中の水素イオン、送られてきた電子が水を作るというものである。



一極側の反応は 2段階に分かれる。まず反応[1]では、触媒によりメタノールは電子を放出して一酸化炭素と水素イオンになる。反応[2]では、一酸化炭素が水で酸化されて二酸化炭素と水素原子となり、電子を放出して水素イオンになる。反応[1]は Pd や Pt も触媒として働くが、反応[2]はルビジウムを炭素との複合材としたものが触媒として用いられているようであるがよくは解らない。とにかく本校ではそのようなものは入手できないため、 H_2O_2 を酸化剤として用い、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と反応させることで、 2e^- は無駄になるが、反応[2]をスムーズに進むようにした。

3号機を利用して実際にダイレクト型燃料電池を作ってみた(図 16)。

水素ガスを入れていた気室にメタノールを入れ、Pd をメッキする金属メッシュを硫酸に耐える銅メッシュに変えた(本当

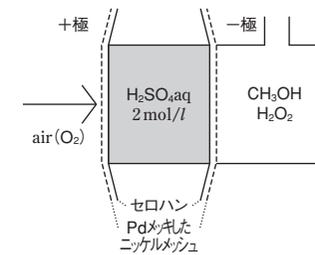


図 16 ダイレクト型燃料電池の原理図

は 3% の過酸化水素水を加えるので、長時間反応させると銅が溶けるため、炭素繊維に Pt をメッキセパレーターを用いることが望ましいが、入手できなかった)。また、一極で発生する H^+ を OH^- で水にすることで[1]の平衡をより右に進め、出力を上げようとした。KOHaq をメタノールに加えたところ、出力は少し上がったが白い沈殿が発生し極板を覆った。この反応は KOHaq と希硫酸が中和してできる K_2SO_4 がメタノールに溶けないために起こることが解った。NaOHaq を加えると沈殿量が減ることから、イオン半径を考慮すると LiOHaq を加えると沈殿ができないかもしれない。

アルコールはメタノールでもエタノールでも出力に差がなかったことから、安全を考えるとエタノールを用いるのが良いと思われる。

最後に触媒は Pt や Pd のようなレアメタルではなく大量に存在し安価であることが、これからの燃料電池に不可欠であると考えて調べてみることにした。産業技術総合研究所では天然ガス(メタンガス)を炭素と水素ガスに分解する触媒として Ni を補助触媒とした炭素触媒の開発をしている。このことから推測して、水素ガスと酸素ガスを原子に解離する力は備長炭にはなかったが、有機物であるアルコールを分解する触媒としての働きがないかと考え、図 17, 18 に見るような炭素触媒ダイレクト型燃料電池を組んでみた。

出力は 0.4V, 18mA であった。図 18 は備長炭ではなく燃料として市販されている「オガタン」というおがくずを $200\text{kg}/\text{cm}^2$ で圧縮し、約 1000°C で 2日焼いた素材を触媒としている(市販のオガタンは品質が一定でないので通電性が悪く触媒作用が低いものもある)。黒鉛は六角網目状の分子構造であるが、炭素原子が欠けている部分や構造の端の部分があるようになっているかは明確には解らない。この不明な部分から物質を取り入れて分解するといっ

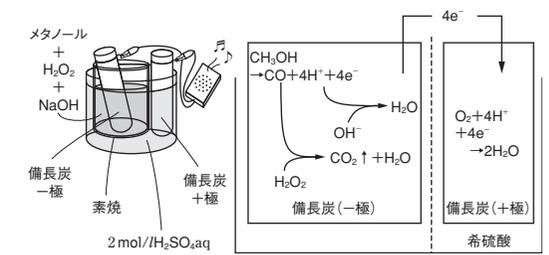


図 17 炭素触媒ダイレクト型燃料電池



図 18 出力を計測しているようす

た説もある。おがくずにニッケル粉末を混入して $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけ、 1500°C ぐらいで焼いたものをダイレクト型の触媒として試してみるのも面白いかもしれない。フラーレンやナノカーボンと金属を組み合わせた素材はもっと可能性が見える。とにかくこれからの燃料電池は「炭素系触媒を用いたダイレクト型」そんな夢が広がる。

なお、本稿の内容は、大阪市立大学・読売新聞大阪本社主催で 2004 年 11 月 7 日に開催された「高校化学グランドコンテスト大阪」の最終選考会で大阪市立大学長賞を受賞したものです。関係者にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 京都新聞「おがくずから半導体素材 鳥取大グループが開発」(下記ホームページでも閲覧可能)
<http://nagasaki.cool.ne.jp/kiemon/ogakuzu.html>
- (2) 徳島大学総合科学部 今井昭二「黒鉛炉原子吸光法によるマイクロな表面科学」
<http://ana00.sc.niigata-u.ac.jp/jsacniigata/touron/abstract2.pdf>
- (3) 産業技術総合研究所機能表面化学部 天然ガス変換触媒グループ 村田和久「炭素系触媒上でのメタン等の分解反応による水素製造」
<http://www.nimc.go.jp/publication/news98/33-2.html>