有機化合物を使った燃料電池の開発

上沢　康太

要旨

燃料電池は、水素と空気中の酸素を使うため、有人アポロ宇宙船で実用化された。有機化合物は水素と同じく還元力があるため、負極に有機化合物、正極を酸素とすれば原理的には燃料電池となりうる。特に、水質汚濁は河川に流入する生活排水に含まれる有機物が主な原因であるため、生活排水（有機物）で汚染された河川を燃料電池の原料とすれば、発電と同時に河川が浄化されるはずである。そこで本研究では、パラジウムを触媒に用いたトレー型簡易燃料電池を使い、エタノール、アセトアルデヒド、エチレングリコールを用いて、塩基性条件で起電力を測定した。熱力学の計算から結果を予測される起電力について、エタノールを燃料よりも、アセトアルデヒドを用いた方が、理論値と異なり起電力が低いという結果ではあったが、いずれの水溶性有機化合物でもある程度の起電力が認められた。

キーワード：熱力学、アルコール、燃料電池

Ⅰ　はじめに

1.1)　燃料電池

外部から燃料を供給して、化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置を燃料電池という。構造としては、負極、正極に Pt 系の触媒を利用し、負極で酸化反応、正極で還元反応を起こす。負極の燃料としては主に、水素が用いられていて。また、エタノール水素を燃料として走行するバスも導入され、CO_2 を排出しない発電として注目を集めている。

1.2)　COD 測定について

COD(化学的酸素要求量)とは、水中の有機物などを化学的に酸化分解するのに必要な酸素の量のことで、河川水などの水の汚染度を示す数値である。この時、酸化剤としては、$KMnO_4$(過マンガン酸カリウム)が主に用いられる。この反応において、測定する水の中に含まれている有機物は、$KMnO_4$ と酸化還元反応を起こしていて、有機物は酸化している。このような有機物の酸化反応が燃料電池でも起こるのか、有機物を用いた燃料電池について注目した。

1.3)　先行研究

野曽原によると、ステンレス金網にパラジウムをメッキして、トレー型の簡易燃料電池を作成すると、メタノールを燃料に用いて、正極には空気(酸素)を用いた場合、0.4V の起電力が得られる。また、燃料にエタノールを用いた場合、メタノールを用いた場合より高い起電力が得られる。

Ⅱ実験

Ⅱ-1）起電力の予想結果

このような簡易型の燃料電池でエタノール、メタノール以外のアルコールを用いても起電力が得られるかエタノール、アセトアルデヒド、エチレングリコールを燃料に用いて起電力の測定を行った。この燃料電池の生成物を特定するのは困難なので、化学便覧(改訂 5 版基礎編 II)の値から計算して、得られた起電力から何が生成されたのか把握できるようにするため、各反応の標準状態での起電力を計算した。計算においては、標準エントロピー、標準エンタルピーの値から、燃料の物質の生成自由エネルギーを計算(式 I)し、反応の全反応式から標準状態での電位 E° を計算する(式 II)。また、物質の標準生成エントロピーの値については、標準エントロピーの値から求めた。「化学便覧(基礎編Ⅱ)」から引用した標準生成エンタルピーと、標準エントロピーの値を表にまとめた。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \cdots(式\ I)$$

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / n \cdot F \quad \cdots(式\ II)$$

(表 I)有機化合物の標準生成エンタルピーと標準エントロピー

反応	$\Delta_f H^\circ$ ($kJmol^{-1}$)	ΔS° ($JK^{-1}mol^{-1}$)
エタノール	-277.0	160.1
アセトアルデヒド	-191.8	117.3
酢酸	-485.6	157.2
エチレングリコール	-455.3	163.2
グリコール酸	-583	318.5

Ⅱ-2.1）エタノールの計算の結果

まずエタノールの反応について、エタノールの酸化反応は、
エタノール→アセトアルデヒド→酢酸→CO_2
の順で酸化することがわかっている。しかしエタノールを燃料に用いた場合、CO_2まで酸化するには、炭素原子の結合を切断することが必要であり、簡易型燃料電池では困難なので、酢酸までの酸化反応を考えた。

(表Ⅱ)エタノールの酸化反応によって得られる起電力

反応	起電力(V)
エタノール→アセトアルデヒド	0.9232V
エタノール→酢酸	1.144V
アセトアルデヒド→酢酸	1.364V

熱力学の計算から、エタノールを燃料の用いた場合より、アセトアルデヒドを用いた方が得られる電位が高いという仮説を立てた。

Ⅰ-2.2）エチレングリコールの計算の結果

エチレングリコールの酸化反応は、主に、エチレングリコール→グリコール酸→シュウ酸という順で反応が進む。その反応において、エタノール→酢酸への酸化反応が、アルコールの末端のアルコールの基(—CH_2OH)がカルボン酸(—COOH)に置き換えられるという点で、エチレングリコール→グリコール酸への酸化反応と同じであることから、この酸化反応の起電力を計算した。計算すると、値が、(表 I)のエタノール→酢酸の値(1.144V)と近く、熱力学の計算から考えて、エタノール、エチレングリコールを用いた燃料電池の起電力は、あまり差が生じないという仮説を立てた。

(表Ⅲ)エチレングリコールの酸化反応で得られる起電力

反応	起電力(V)
エチレングリコール→グリコール酸	1.087V

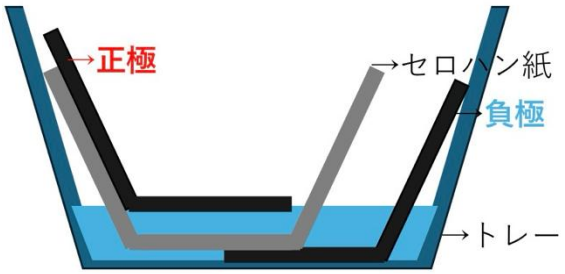
Ⅱ-1.）パラジウムめっき

簡易燃料電池を作成するため、0.0006mol/L の $PdCl_2$と 0.012mol/L の HClaq となる溶液を純水を用いて 200mL 作成した。(めっき液)。200mL 用がなかったため、100mL 用のメスフラスコを使い、1mL 用、0.1mL 用のメスピペットを用いて、作業を 2 回に分けて作成した。また、4mol/L の HClaq100mL に、還元剤としてアスコルビン酸(ビタミン C)1.0g を加えて混ぜ、ステンレス金網をつけておき、酸化物被膜を取り除いた。15 分後に取り出してすぐに純水で洗い流し

た。その後、ステンレス金網をビーカーにいれ、引き出し線をビーカー外に出し、せんたくばさみで固定し、メッキ液をいれた。炭素棒を電源装置の陽極、ステンレス金網を陰極につなぎ、6V を維持しながら、3.5 分電気分解を行った。その後、切り出し線を持って取り出し、濃度 0.1mol/LNaOHaq100mL に 30 秒つけ、中和して取り出した。めっきしたステンレス金網ははさみで半分に切った。

II-2.）燃料電池の作成

トレーの陰極(下側)にはめっきしたステンレス金網と 0.5mol/L の NaOHaq 、2mol/L の濃度の燃料を加え、正極(上側)には、もう 1 枚の網と 0.5mol/L の NaOHaq 5mL を加えて、正極と負極の間をセロハン紙で仕切り、簡易燃料電池を作成した。決めた濃度の NaOHaq を作成するときは 10mL 用メスシリンダーを用いて作成した。起電力を測定する際、テスターにバナナ-ワニ型のジャックを用いて接続した。



(図 I)トレー型燃料電池の構造


(図 II)実際に作成した燃料電池

III. 結果

(表 iv)実際に得られた起電力

燃料	起電力(V)
エタノール	0.4V
アセトアルデヒド	0.21V
エチレングリコール	0.29V

すべて燃料の濃度は 0.2mol/L で統一した。
エタノールを燃料に用いた場合、0.4V
アセトアルデヒドの場合、0.21V
エチレングリコールの場合、0.29V の起電力が得られた。

IV. 考察

(表Ⅲ)より、エタノールを燃料に用いた場合の起電力(0.4V)より、アセトアルデヒドを用いた場合の起電力(0.21V)の方が低いことがわかった。「Ⅰ-2.1) エタノールの計算の結果」から立てた、エタノール→アセトアルデヒドの反応より、アセトアルデヒド→酢酸の反応の方が得られる電位が高いという仮説に反する結果だった。このことから、簡易燃料電池においては、熱力学から考察されるエネルギーの高低差よりも、反応の活性化エネルギーの大きさや、燃料のクロスオーバーによる影響の方が大きいということがわかった。また、「Ⅰ-2.2 エチレングリコールの計算の結果」で立てた、エタノール→酢酸の起電力と、エチレングリコール→グリコール酸の起電力が近い値になるという仮説についても、計算した値エチレングリコール→グリコール酸(1.087V)、エタノール→酢酸(1.144V)より起電力が低いことから、熱力学 y の計算だけでは、簡易燃料電池の起電力を考察できないことがわかった。そのため簡易燃料電池に

おいて起電力が下がる要因について、①活性化エネルギーが高く反応が未進行、②反応は進行してるが、燃料のクロスオーバーの２つが考えられた。

V. 結論

簡易燃料電池のアルコールの酸化反応において、熱力学の計算だけでは、起電力について考察ができないことがわかった。今後の展望としては、「Ⅲ. 考察」で書いた、①活性化エネルギー、②燃料のクロスオーバーについて、①に関しては多くの金属から触媒を考える必要があり、難しいので、②について考察できる実験を行う。またエチレングリコールやエタノールより、結合が少なくシンプルな構造な有機物を燃料にすることも考える。

謝辞

本研究において、市川高校の西村一成先生には、考察についてご指導をいただきました。感謝申し上げます。

文　献

野曽原友行(2006):「高効率・簡易燃料電池の開発」、東レ理科教育賞　受賞作品、東レ科学振興会

日本化学会:　改訂５版「化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善出版

燃料電池開発情報センター:「燃料電池ハンドブック」、オーム社