

---

色素増感太陽電池およびグルコース型燃料電池を  
中心とした化学教材の開発と実用化

---

(課題番号 25560068)

平成25年度～平成26年度 科学研究費補助金（挑戦的萌芽研究）報告書

平成27年3月

研究代表者 芦田 実  
(埼玉大学教育学部教授)

# 目 次

I. はじめに	1
II. 電池教材の開発	
第1章 色素増感太陽電池の性能向上と教材化	2
第2章 グルコース形燃料電池教材の開発と授業での活用	19
III. おわりに	40

# 色素増感太陽電池およびグルコース型燃料電池を 中心とした化学教材の開発と実用化

## I. はじめに

### 1. 研究目的

本研究の目的は、色素増感太陽電池とグルコース型燃料電池の化学教材を開発し、指導書を作成して実用化することである。新学習指導要領では、身近なもので理解を促すために指導内容と日常生活や社会との関連が重視された。さらに世界的な資源問題や大震災により、エネルギー教育が転換期を迎え、新エネルギー・環境教育用の教材が求められている。今までにも新エネルギー教材を高校現場に取り入れる試みがあったが、教材としてはまだ到底完成していない。また教員の世代交代と受験の影響による実験離れが進み、授業・実験のスキルが若い高校教員に引き継がれ難くなっている。そこで、学習指導要領に対応した優れた化学教育を次世代に継承するため、指導上のポイントや留意点等を指導書に盛り込む。

色素増感太陽電池の教材化に関する研究（例 I. Yokoyama, Mem. Fac. Educ. Cult., Miyazaki Univ., Soc. Sci., 18, 1-9(2008)）は国内に存在するが、開発された電池は発電効率が悪く、科学イベントや課外授業で電池を作製するに止まり、授業中に扱える化学教材にはなっていない。また、グルコース型燃料電池はまだ学校教材として認知されていない。さらに、新エネルギー・環境教育用の教材が開発されたとしても、高校側の問題として実験時間の減少、教員のスキルの低下、教材に対する知識不足等により、その教材を適切に活用した授業ができない現状がある。特に、学習内容が削減された前学習指導要領下で履修した若手教員や教育実習生は、授業に不安を感じ、支援を必要としている。ところが、全国各地でベテラン教員が大量退職する時期になり、さらに30～40代の中堅理科教員も不足している。小・中学校では、優れた理科授業を次世代に継承するためのデータベースの構築（千葉大学、山下修一ら）が2012年4月から始まったが、高校では今まで注目されてこなかった。そこで本研究では、色素増感太陽電池とグルコース型燃料電池の教材を開発して指導書を作成する。

### 2. 研究組織

研究代表者 芦田 実（埼玉大学教育学部 教授）  
連携研究者 大向 隆三（埼玉大学教育学部 准教授）  
近藤 一史（埼玉大学教育学部 教授）  
清水 誠（埼玉大学教育学部 教授）  
研究協力者 鈴木 崇広（埼玉県立坂戸高等学校 教諭）  
山田 暢司（埼玉県立坂戸高等学校 教諭）

### 3. 交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成25年度	2,500	750	3,250
平成26年度	400	120	520
総計	2,900	870	3,770

## II. 電池教材の開発

次頁から第1章として「色素増感太陽電池の性能向上と教材化」について、第2章として「グルコース形燃料電池教材の開発と授業での活用」について詳しく記載する。

## 第1章 色素増感太陽電池の性能向上と教材化

色素増感太陽電池は、1960年代から研究されてきた湿式太陽電池（半導体のバンド間励起で光エネルギーを吸収し電気化学反応を起こす）が原型となっている。初期の湿式太陽電池に使われた酸化亜鉛 $ZnO$ 、酸化チタン $TiO_2$ 等のワイドバンドギャップ半導体は、可視光を吸収せず紫外線しか利用できなかった。この半導体表面に色素を吸着させて可視光を利用可能にしたものが色素増感太陽電池である。1991年にスイス連邦工科大学のGrätzelらが、光電極にナノ結晶酸化チタン粒子膜、増感色素にルテニウム錯体、および電解質溶液からなる色素増感太陽電池をNatureに発表した<sup>1)</sup>。他の太陽電池と比較して構造が簡単で、大型の製造設備がなくても作製でき、アモルファス・シリコン太陽電池なみの7.12%の変換効率を報告して注目を集めた。

### 1.1 色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池の基本的な構造を図1-1に示す。色素増感太陽電池は一般的に、光電極、増感色素、酸化還元対を含む電解質溶液および対極から構成される。光電極の半導体としては酸化チタンが一般的に用いられる。酸化チタンは、バンドギャップが広く、太陽光内の紫外線領域にしか吸収帯を持たない。しかし、酸化物であるため化学的に安定であり、焼結することで多孔質構造をとることができる。この酸化チタンの多孔質構造は、見かけ $1\text{ cm}^2$ あたりの実際の表面積が $1000\text{ cm}^2$ 以上であり、この広大な表面に多くの色素分子を吸着する。光電極としてはこれらの多孔質半導体を、透明導電膜付ガラス基板（以下、TCOガラス基板）上に焼結したものが用いられる。増感色素は、酸化チタンの吸収波長領域の狭さを補うために、可視光領域に広い吸収帯を持つことが望まれる。

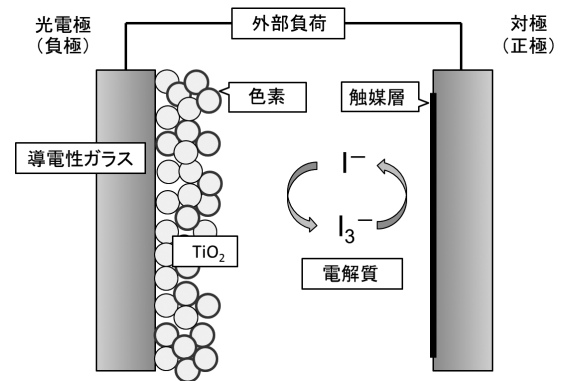


図1-1 色素増感太陽電池の構造

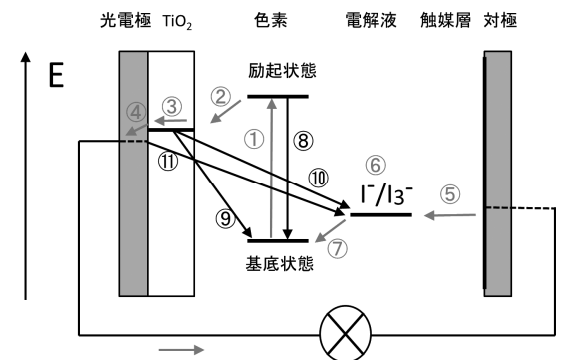


図1-2 色素増感太陽電池の発電原理

【正反応】

- ① 増感色素の光励起
- ② 励起色素から酸化チタン伝導帯への電子注入
- ③ 酸化チタン膜内での電子輸送
- ④ 酸化チタン膜からTCOへの電子移動
- ⑤ 対極での電解質の還元
- ⑥ 電子の電解液内の移動
- ⑦ 電解質の酸化

【逆反応】

- ⑧ 色素励起状態の緩和と失活
- ⑨ 酸化チタンに注入された電子と色素酸化体の再結合
- ⑩ 酸化チタンに注入された電子とI<sub>3</sub><sup>-</sup>の再結合
- ⑪ TCOで収集された電子とI<sub>3</sub><sup>-</sup>の再結合

### 1.2 発電原理

酸化チタンを使用した色素増感太陽電池の発電原理を図1-2に示す<sup>2)</sup>。酸化チタンに化学吸着した増感色素が光を吸収し励起状態になる。酸化チタンの伝導帯は増感色素の励起準位より下なので、酸化チタンに電子が放出され、増感色素は酸化される。酸化チタン層に注入された電子は拡散移動して、TCOガラス基板、外部回路を通過して対極へ移動する。一方、酸化された増感色素は電解質溶液のI<sup>-</sup>から電子を受け取り還元される。I<sup>-</sup>は酸化されて、I<sub>3</sub><sup>-</sup>となり、拡散により対極へ移動する。I<sub>3</sub><sup>-</sup>は対極で電子を受け取り、I<sup>-</sup>へ還元される。これを繰り返すことによって、光エネルギーを外部に継続的に取り出すことができる。

### 1.3 工業や教育分野における色素増感太陽電池に関する研究の経緯

色素増感太陽電池は、1991年にGrätzelらによって変換効率7.12%が報告<sup>1)</sup>された後、1993年に10%<sup>3)</sup>、現在は12.2%が報告<sup>4)</sup>され、発電効率と安定性の向上に向けて現在も世界中で研究・開発が行われている。色素増感太陽電池の増感色素に、通常はルテニウム錯体を用いられるが、ルテニウムはレアアースで高価な上に価格変動の幅も大きい。この錯体を用いれば容易に高い性

能を得られるが、色素価格と変換効率を考慮したとコストパフォーマンスは紫キャベツ色素を用いた方が高い。研究室レベルでは、紫キャベツ色素と触媒層に白金を用いた電池で短絡電流密度  $0.426 \text{ mA cm}^{-2}$ 、開放電圧  $0.455 \text{ V}$ 、変換効率  $0.263 \%$  が報告されている<sup>5)</sup>。

色素増感太陽電池の教材化の研究は2001年に始まり<sup>6)</sup>、報告や改良が続いた<sup>7)</sup>。しかし、電池の作製に2~20時間も要する上に、電池性能が短絡電流密度  $0.002 \sim 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 、開放電圧  $0.4 \text{ V}$  しかなく、どうにか動作確認できる程度である<sup>8)</sup>。その他、色素増感太陽電池の作製キットが市販されているが、非常に高価（1組のセルの価格が1000~3000円）<sup>9)</sup>で、高等学校理科の通常の予算では到底購入できない。さらに、作製体験に焦点が置かれ、変換効率等の電池性能は期待できず、聴覚・視覚的に発電を実感できない問題がある。そこで、本研究では高校の実験室に一般的に置かれている器具のみを用いて、短時間で作製可能な、高い変換効率を持つ色素増感太陽電池の教材開発を目指した。

#### 1.4 色素増感太陽電池と学習指導要領との関連

今回の改訂で注目すべき点は、知識・技能を活用する学習や探究する学習を重視する観点から、「理科課題研究」が新設されたことである。理数科の生徒を対象とした理数編では「課題研究」が選択から必修になった<sup>10)</sup>。埼玉県公立高校でも平成26年4月に新たに理数科が1学級増設され、理数教育の重要性が伺える<sup>11)</sup>。「理科課題研究」、「課題研究」の課題は①解決の見通しがあるもので、②学校の施設・設備を考慮する必要がある。生徒自らが科学に関する課題を設定し、探究活動を行う科目であるが、実際にはある程度のテーマを教員が提示することになる。高等学校学習指導要領解説の「理科課題研究」の例として次の様な実験項目がある。

・光触媒や太陽電池など光反応にかかわる技術

太陽電池、光触媒、有機ELなど光反応にかかわる先端技術について調査し、これらの装置を製作し、性能の向上について研究する。

「化学」に新たに取り入れられた「光」と関連し、さらに先端技術であり、安価に学校の設備で作製できることを考えると、色素増感太陽電池教材の果たす役割や利点は大きい。現在も多くの大学や企業等で研究開発が進められている先端技術であり、なおかつ材料や工程を変えることで様々な電池を作製することができる。化学が苦手な生徒には、色素増感太陽電池の動作原理や作製工程は決してやさしいものではないが、太陽電池を自分で作製できるという面白さと驚きがある。作製体験させることで、エネルギー教育の導入や太陽電池と日常生活との関連を重視した活用ができる。一方、レベルの高い生徒には、光触媒、酸化・還元、光とエネルギーとの関連の他、さらに深い物理化学や電気化学的な考察を課して性能向上に取り組ませることができ、学習の幅を広げられる。

#### 1.5 実験操作

##### 1.5.1 色素増感太陽電池の材料および作製方法

本研究では、酸化チタンを焼結した導電性ガラス基板（光電極）、触媒層を形成した対極、および  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  電解質をそれぞれ作製し、これらの構成要素を組み合わせることで色素増感太陽電池を作製した。電池の作製手順を図1-3に示す。

##### 1.5.2 光電極の作製

半導体電極材料として、酸化チタン（AEROXIDE,  $\text{TiO}_2$  P 25）、増粘剤としてポリエチレングリコール20000、分散剤として硝酸、さらにイオン交換水を表1-1の通り秤量し、チャック付ポリ袋（ポリスチレン製、A7）へ入れ、1分間混合した。別法として、材料（表1-1と同量）を乳鉢に入れ、30分間混合する方法<sup>12)</sup>でも酸化チタンペーストを調製した。この酸化チタンペーストの調製方法が、色素増感太陽電池の教材開発の第1の要点である。

表1-1 酸化チタンペーストの組成

物質	使用量
酸化チタン (P 25)	0.80 g
ポリエチレングリコール20,000	0.24 g
硝酸	0.10 mL
イオン交換水	4.0 mL

ガラス基板には、透明導電膜 (TCO : Transparent Conductive Oxide) 付ガラス基板 (AGCファブリテック (株)) を用いた。ガラス切りを用いてこれを 25 mm×25 mmに切断した。スコッチメンディングテープ (3M) をTCOガラス基板の両端3 mmに貼付けてガイドとし、その上に酸化チタンペーストをのせ、ガラス棒を用いて酸化チタンペーストを塗布した (スキージ法, 図1-3の左上から2つ目の写真)。メンディングテープをはがし、セラミック金網の上におのせ、ガスバーナーを用いて弱火で表面が白くなるまで乾燥させ、その後は中火で白色から褐色、さらに白色に戻るまで最高温度360 °Cで5分間焼結した。

増感色素には紫キャベツ色素 (ケニス, Red Cabbage Jiffy Juice) を用いた。イオン交換水と塩酸を用いて濃度0.5 w/v% (pH 2.5, 表1-2) の溶液にした。40 °Cに湯せんした色素溶液に、酸化チタンを焼結したTCOガラス基板ごと10分間浸漬した。色素吸着後、イオン交換水で洗浄し、光電極とした。色素溶液の液温が、教材開発の第2の要点である。別法として、湯せんを行わない増感色素 (液温20 °C) を用いても電池を作製した。

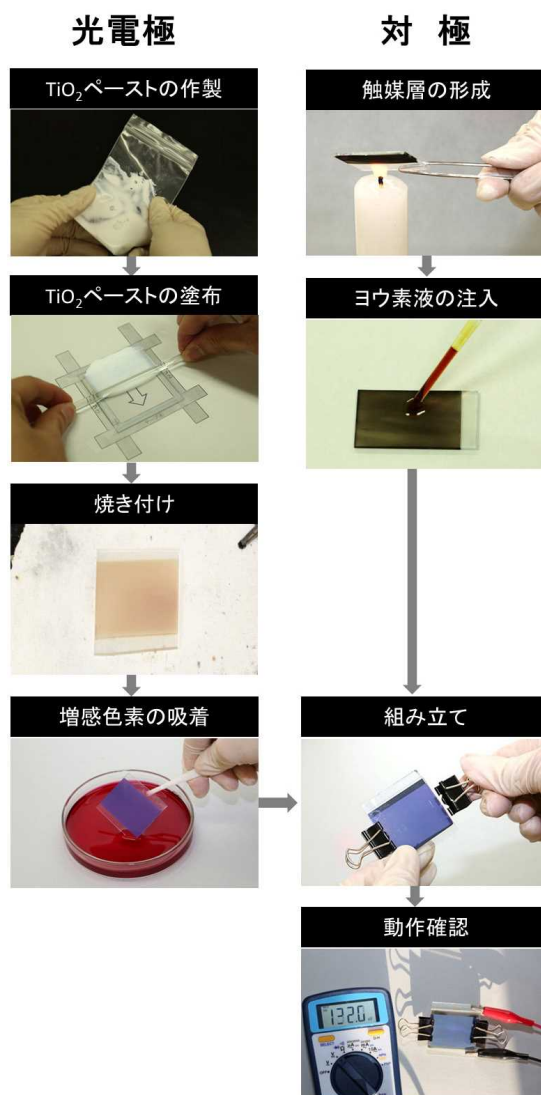


図1-3 色素増感太陽電池の作製手順

表1-2 増感色素溶液の組成

物質	使用量
紫キャベツ色素	0.50 g
イオン交換水	99.9 mL
塩酸	0.10 mL

表1-3 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>電解質溶液の組成

物質	使用量
ヨウ化カリウム	0.830 g (0.50 mol L <sup>-1</sup> )
ヨウ素	0.126 g (0.050 mol L <sup>-1</sup> )
エチレングリコール	10.0 mL

### 1.5.3 対極の作製

対極には光電極と同様にTCOガラス基板を使用し、導電膜に大ローソク3号 (カメヤマ) の炎を10秒間かざすことにより、全体にススを付着させた。また、別法として導電膜に6B鉛筆をTCOガラス基板の長辺を0°として、0°と90°の方向に全体が黒くなる様に、強く塗りつけることで触媒層を形成した。

### 1.5.4 電解質溶液の作製

電解質溶液は、ヨウ化カリウムとヨウ素をエチレングリコールに加えて調製した (表1-3)。さらに、溶媒をイオン交換水、エタノール、ポリエチレングリコール200、アセトニトリル、炭酸プロピレンおよびエタノールとポリエチレングリコール200 (各5.0 mL) の混合溶液とした電解質溶液も調製し、溶媒が電池性能に与える影響も調べた。

### 1.5.5 電池の組み立て

対極上に $I^-/I_3^-$ 電解質溶液を0.10 mL垂らして光電極をのせ、ダブルクリップで固定して電池を作製した。なお、本実験で作製した電池は封止せず、全てオープンセルとした。

### 1.6 電池性能の測定

色素増感太陽電池の電流-電圧特性を、簡易型ソーラシミュレータPEC-L01（ペクセルテクノロジー）とソースメーター2400型（Keithley社）を用いて測定し、I-V特性アナライザPEC-IV2 ver2.1（ペクセルテクノロジー）で解析した。図1-4に電流-電圧曲線の模式図を示す。 $J_{sc}$  [mA/cm<sup>2</sup>]は短絡電流密度であり、単位面積当たりのセルで太陽電池の端子間を電流計で短絡したときに流れる電流である。一方、 $V_{oc}$  [V]は開放電圧であり、太陽電池から電流を取り出さずに、電圧計で測定した電圧である。さらに、太陽電池が外部に出力できる最大電力は電流-電圧曲線上で電流と電圧の積が最大になる点 $P_{max}$  [mW]である。最大出力となるときの電流密度と電圧をそれぞれ $J_{max}$ 、 $V_{max}$ とし、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ との比で求められる曲線因子FF ( $=J_{max}V_{max}/J_{sc}V_{oc}$ ) が1に近いほど良好な特性となる。色素増感太陽電池の電力を照射光のエネルギー $E$  ( $=100 \text{ mW/cm}^2$ ) で割ったものが変換効率 $\eta$  [%] ( $=100J_{max}V_{max}/E=J_{max}V_{max}/J_{sc}V_{oc}FF$ ) である。

本研究における照射光は、ソーラシミュレータのAir Mass 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>（日本付近の緯度の地上における平均的スペクトル）を用いた<sup>13)</sup>。太陽電池セルの受光面積は、ステンレス製の遮光マスクを用いて0.283 cm<sup>2</sup>とし、光電極側から照射した。遅延時間を0.05秒とし、0 Vから順方向に0.01 Vずつ0.5 Vまでスキャンを行い、同様に逆方向からスキャンを行った。これら往復スキャンの平均を取ることで得られた電流-電圧曲線から太陽電池の性能を決定する因子である最大電力、変換効率、曲線因子を求めた。

#### 1.6.1 酸化チタン膜の検討

教材用電池の酸化チタンペーストの調製には一般に乳鉢を用いる<sup>12)</sup>。しかし、光電極の作製のみで1校時必要なこと、30分かき混ぜ中にペーストの水分が蒸発（約10%）し、季節によりペーストの性状が異なる問題がある。そこで、チャック付きポリ袋を用いて水分の蒸発を防ぎ、より簡単な方法で作製時間を短縮した。2つの方法で作製した電池の変換効率を図1-5に、電流-電圧曲線を図1-6に示す。乳鉢を用いた場合の変換効率は、チャック付きポリ袋の場合の7割程度、開放電圧は誤差の範囲、短絡電流密度も近い値である。曲線因子FFは、ポリ袋の方が約5%大きい。両者の性能の違いは、電池の内部抵抗の差によるものと考えら

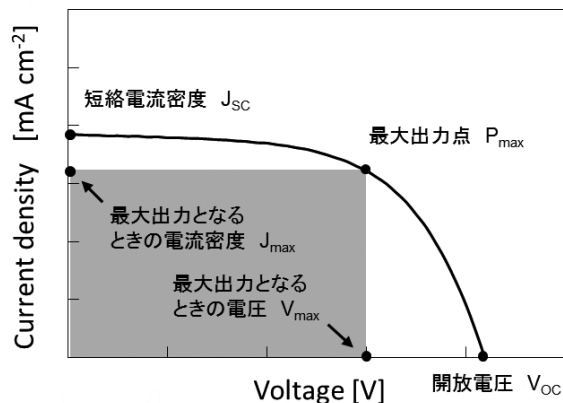


図1-4 測定データの模式図

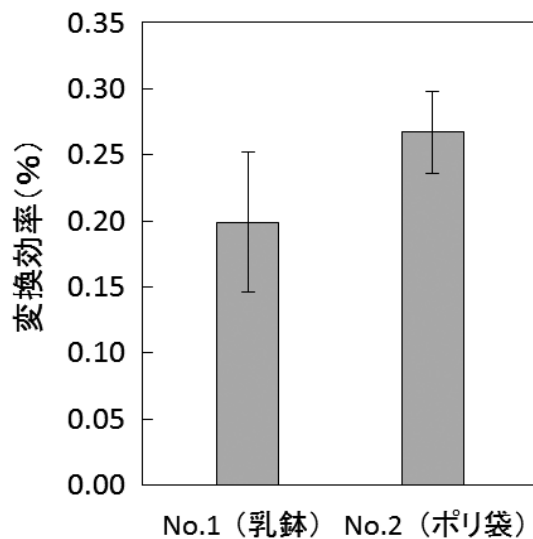


図1-5 変換効率の比較

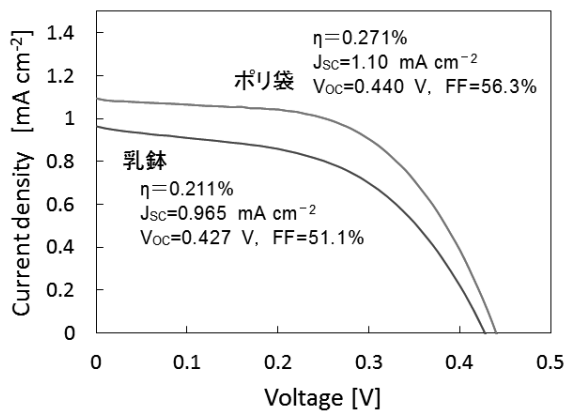


図1-6 電流-電圧特性の比較

れる。2つの方法で作製した酸化チタン膜を走査型電子顕微鏡で観察（図省略）したら、乳鉢を用いた方がクラックを生じる場合が多かった。酸化チタンペースト中の水分が蒸発し、TCOガラス基板に塗布した膜が厚くなり、加熱時に多量の水分が一度に蒸発したためであろう。さらに、焼結後の膜が厚くなり内部抵抗が大きくなったと考えられる。光電極を多孔質にして表面積を大きくするため、酸化チタンペーストにポリエチレングリコール（焼結時に消失）を添加する。酸化チタン表面により多くの増感色素を吸着させることができ、さらに電解質の移動性をより高めることができる。

### 1.6.2 増感色素の検討

色素増感太陽電池の変換効率は増感色素の性能に支配される。本研究では、安価な天然色素で、水溶性かつ変換効率の高い紫キャベツ色素を用いた。高価なN-3色素（0.250 gで約5万円）エタノール溶液は高校で使用し難い。増感色素の吸着量が電池性能、特に短絡電流密度に大きく依存する。色素濃度に関する研究はあるが、吸着方法の最適条件が不明である<sup>5)</sup>。そこで、短時間で最適な電池性能が得られる吸着条件を調べた。室温付近の20℃の色素溶液と、あらかじめ40℃に湯せんした色素溶液に酸化チタンを焼結した基板を浸し、吸着時間ごとの電池の変換効率を調べた（図1-7, 1-8）。なお、教員が三角フラスコ等に入った増感色素を、電気ポット等から出したお湯に浸しておき、そこから生徒がシャーレに増感色素を分け取る操作を想定している。よって、漬浸直後の液温が40℃であり、シャーレを放置しているため、その後は徐々に液温が低下する。酸化チタンを焼結したガラス基板を20℃では1時間、40℃では10分間増感色素溶液へ浸したときに最も高い変換効率が得られた。それ以上に浸漬すると電池の性能が下がるが、これは色素の過吸着によるものと考えられる。

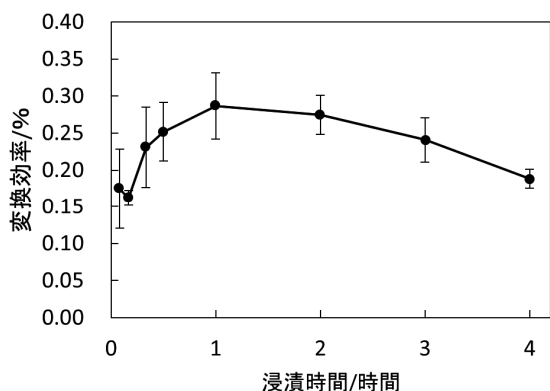


図1-7 変換効率の浸漬時間依存性（20℃）

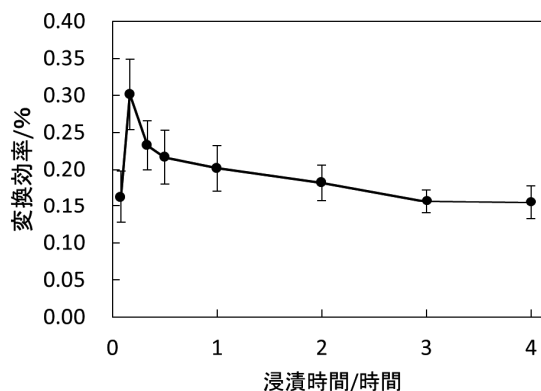


図1-8 変換効率の浸漬時間依存性（40℃）

### 1.6.3 電解質溶液の検討

色素増感太陽電池教材の電解質溶液は主に $I^-/I_3^-$ が、その溶媒にはエチレングリコールや市販のうがい薬等の物質が用いられる<sup>14)</sup>。しかし、電池性能に対する溶媒効果がまだ不明である。そこで、溶媒として炭酸プロピレン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール400とエタノールの混合溶液、アセトニトリル、エタノール、水を用いた電池性能を比較した。図1-9は電池の作製直後に測定した結果である。水素結合している水やエタノールは特に変換効率が低い。 $I^-/I_3^-$ 電解質の溶媒には、塩基性で粘度が低い非プロトン極性溶媒が望ましいと言われている<sup>15)</sup>。次に、炭酸プロピレン、エチレングリコール、およびポリエチレングリコール200とエタノールの混合溶液を用いた電池の変換効率の時間的変化を図1-10に示す（ソーラーシミュレータは測定時のみ照射）。比較的蒸発し難い炭酸プロピレンとエチレングリコールはともに0.5時間後が変換効率のピークとなった。ポリエチレングリコール200とエタノールの混合溶液では2時間後がピークとなった。ピーク時間の変化は溶媒の粘性の違いであると考えられる。光電極と対極はともに多孔質で



あるため、電極全体に浸透するまでに時間がかかるためであろう。炭酸プロピレンは、目に強い刺激がある有害な物質なので教材に適さない。エチレングリコールが安全に取り扱えて、比較的高い変換効率を示すので、教材用の電解質溶媒に適している。

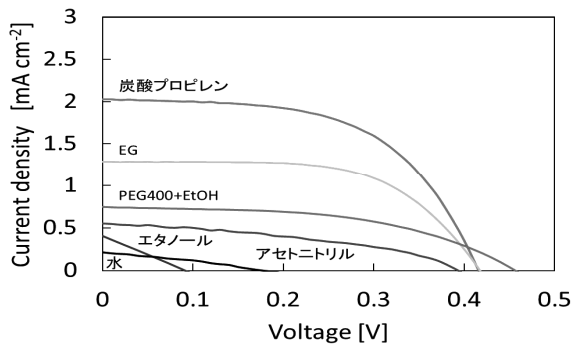


図1-9 溶媒による電流 - 電圧特性の変化

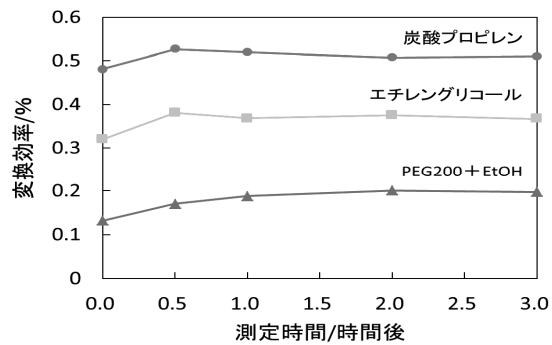


図1-10 変換効率の時間的変化

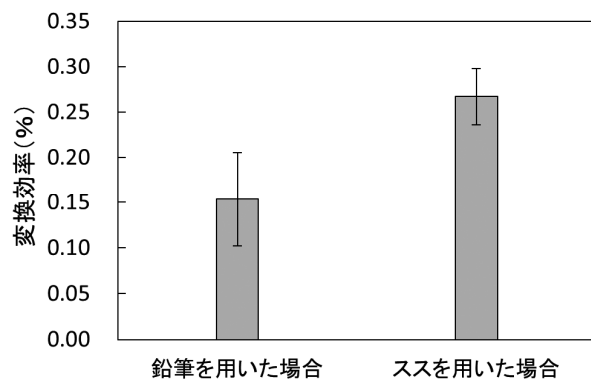


図1-11 触媒層による変換効率の比較

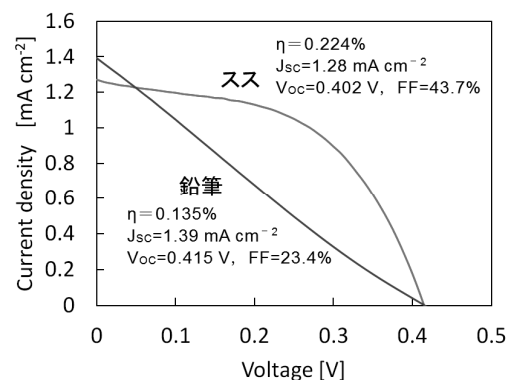


図1-12 触媒層による電流 - 電圧特性の比較

### 1.6.4 触媒層の検討

ヨウ素を還元する触媒として、研究用・商業用の対極の導電面に白金やカーボンブラックを担持させる<sup>1)</sup>。しかし、教材用の電池では装置やコストの面で白金を使うの難しい。その代わりに、これまではTCOガラス基板導電面上に鉛筆を塗って触媒層としていた<sup>1 2)</sup>。しかし、塗る際に導電面を傷つけたり、芯に含まれるにかわ等の不純物が問題になる。そこで、容易に導電面上に付着させられるロウソクのススを触媒層に用いた。ロウソクの炎にTCOガラス基板の導電膜を10秒間かざしてススを付着させた場合と、導電膜に鉛筆uni 6B（三菱鉛筆）を全体が黒くなる様に、強く塗りつけて触媒層を形成した場合とで性能を比較した。変換効率を図1-11に、電流-電圧曲線を図1-12に示す。鉛筆を使用した場合の変換効率は、ススを用いた場合の6割程度であった。短絡電流密度と開放電圧は大差ないが、鉛筆を使用すると曲線因子FFが半分程度になり、電池性能が低いことが分かった。

触媒層の性能を左右する主要な要因として、表面積、膜の厚さと電導性が考えられる。触媒層表面の性状をSEMで観察（図省略）したら、ススの方が粒径が小さく、触媒層が多孔質構造で表面積が大きく、電解質溶液への電子の移動効率が大きいと考えられる。触媒層の表面の抵抗値を四端子法によって測定したところ、スス (9.25 Ω・cm) は鉛筆 (

while parent layer to increase the light path length by scattering. The TiO<sub>2</sub> electrodes were immersed into a 0.025 mM solution of a dye with 3,2,7,2-dihydroxy-5β-cholic acid (chenodeoxycholic acid) in a 4-tert-butanol-acetonitrile (1/1/1 v/v) and kept for 15 h at room temperature. The electrolyte systems were applied: EL<sub>1</sub> (an iodine based electrolyte system) and EL<sub>2</sub> (a cobalt tris-thiopyridine based electrolyte system). The electrolyte systems were: EL<sub>1</sub> (0.1 M 1,3-dimethylimidazolium iodide, 0.03 M KI, 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 0.05 M guanidinium thiocyanate, and 0.25 M LiClO<sub>4</sub> in a 15/85 (v/v) mixture of valeronitrile and acetonitrile) and EL<sub>2</sub> (0.22 M Co(II), 0.05 M Co(III), 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, and 0.1 M valeronitrile in acetonitrile). As for the counter electrode, the carbonized counter electrode and carbonaceous counter electrode (both 100 Ω cm<sup>2</sup> ohms per sq., Pilkington) were used for EL<sub>1</sub> and EL<sub>2</sub>, respectively. The carbonaceous typed catalyst has been, in general, known to perform better than Pt owing to the low charge transfer resistance particularly for the cobalt redox system.<sup>21-23</sup> The dye-adsorbed TiO<sub>2</sub> electrode and the counter

図1-13 基板に付着させた触媒層

左：適正量，λ=500 nmの透過率34 %，  
右：過剰量，λ=500 nmの透過率0.80 %

9.84  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) よりわずかに抵抗が小さいことが分かった。TCOガラス基板に付着させた触媒層の写真を図1-13に示す。透過率は紫外可視分光光度計Biowave II (WPA社) で測定した。触媒層の最適な厚さは、左側の様に紙面においたときに、下の文字が読める程度である。右側の様に文字を認識できないほどススを付着させると、内部抵抗が上がり曲線因子が低下する。なお、広義のススに含まれるカーボンブラックは白金触媒の9割程の高い変換効率を持つが、接着剤を用いた塗布に時間がかかって教材用に適さない。よって、ロウソクのススが鉛筆より触媒性能が高く、短時間に形成でき、教材用の触媒層に適している。

### 1.7 市販の色素増感太陽電池作製キットとの比較

現在、教育現場等において手軽に色素増感太陽電池を作製体験できる商品が販売されている<sup>9)</sup>。しかし、価格、電池性能、取り扱い難度からこれらのキットは普及していない。これら既存の作製キット (図1-14) と本研究を比較・検討した。



図1-14 市販キットと本研究の色素増感太陽電池 (a: K社, b: N社, c: P社, d: 本研究)

表1-4 各社1セットの電池枚数、価格、作製時間と発電電力等 (2014年3月時点)

	K社	N社	P社	本研究
1セットあたりの電池枚数/枚	5	12	2	4
1セットあたりの価格/円	13,650	13,125	3,675	1,040
1枚あたりの価格/円	2,730	1,094	1,838	260
作製時間/分	100	130	50	30
1枚あたりの発電電力/mW	0.142	0.170	0.044	0.840
1 mWの発電にかかる材料費/円	19,225	7,721	42,048	310

市販キットと本研究の色素増感太陽電池の価格、作製時間や性能等を表1-4に、電池の変換効率を図1-15、電流－電圧曲線を図1-16に示す。公正を期すため、これまでに作製体験がない教育学部理科専修の学生が作製した。本研究は、作製手順を整理・簡素化して30分（1校時）で作製が可能であり、変換効率が市販キットの約5倍の性能を持っている。

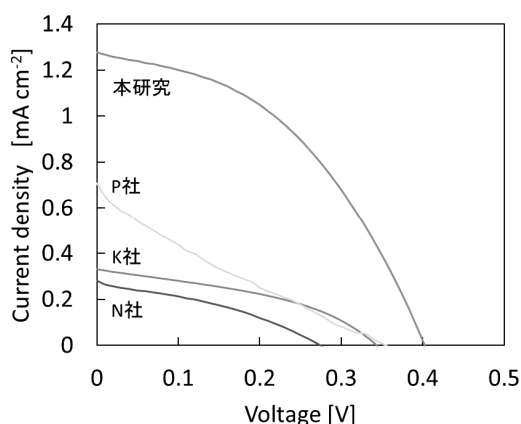
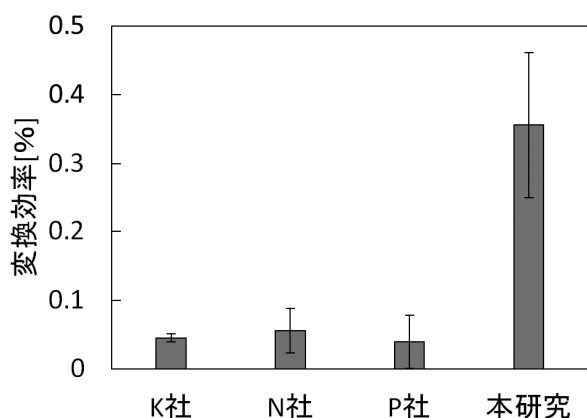


図1-15 市販品と本研究の電池の変換効率

図1-16 市販品と本研究の電流－電圧特性

### 1.8 高等学校における教育実践

静岡県立A高等学校と埼玉県立B高等学校において、本研究の色素増感太陽電池を用いた実践を行った（図1-17）。A高校では、1校時（65分）以内に色素増感太陽電池の説明、作製、性能確認、片付けを行い、作製工程の問題点を調べた。TCOガラス基板（導電面に△を記入）の説明・注意が少なく、裏表を間違える生徒がいたため、動作しない電池が3つあった。今後は「ABC」の様に簡単な文字を記入することにした。また、ロウソクを1本しか用意しなかったため、対極の触媒層を作製するとき時間がかかった。B高校では、色素増感太陽電池の仕組みと作製方法、変換効率や電流－電圧曲線を30分間説明し、1時間で一人1枚ずつ電池を作製し、30分間で太陽光とメタルハライドランプ下で動作確認し、ソーラーシミュレータで電流－電圧曲線を測定した。ガラス切断面の傷が元で、2班のTCOガラス基板の焼結中に、ひびや割れが生じた。



図1-17 色素増感太陽電池の作製および性能測定の様子

次の頁から授業用のプリント例、色素増感太陽電池の詳細な作製方法および留意点を載せる。

# 太陽の恵みを電気に変える

## —光合成を模倣した「色素増感太陽電池」—

色素増感太陽電池は、次世代型の太陽電池として実用化に向けた研究開発が進められている。今までの太陽電池とは発電原理が異なり、色素などの「化学の材料」と「化学の知識」でつくることができる。

キーワード：電池，二酸化チタン，色素，光合成

「準備」駒込ピペット，葉さじ，乳鉢，ガラス棒，シャーレ，金網，三脚，ガスバーナー，デジタルテスター，導電性ガラス，ロウソク，メンディングテープ，増感色素，リード線，モーター，電子オルゴール，ヨウ素液。

### 「実験操作」

#### 【負極（光電極）の作製】

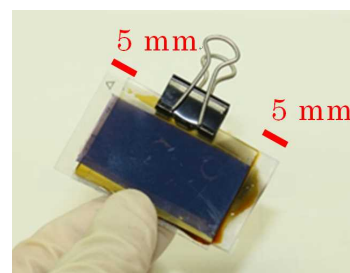
- ① 酸化チタンが入ったチャック付ポリ袋に駒込ピペットを用いて水4.0 mLを加え，良くかき混ぜる。
- ② 導電性ガラスの「ABC」と書かれた導電面と，台紙の「ABC」の位置を合わせ，周囲をテープで止める。
- ③ チャック付ポリ袋の下端をはさみで切り取り，チタンペーストを「テープ③」の上へのせ，ガラス棒を用いて広げる。
- ④ テープをはがし，チタンペーストを塗った導電性ガラスを焼く。この時，ペーストの色が白色→褐色→白色となる。白色に戻ったところで加熱を止め，金網上で冷ます。
- ⑥ 色素溶液をシャーレに入れ，導電性ガラスを10分間浸す。
- ⑦ 色素溶液からガラスを取り出し，水洗いする。この時，絶対にチタンを塗った部分を触らない。洗った後，ペーパーを用いて水分を叩く様にふき取る。

#### 【正極（対極）の作製】

- ⑧ 導電性ガラスの「ABC」と書かれた導電面を10秒間ロウソクの炎にかざし，ススをつける。

#### 【電池の組み立て】

- ⑩ 正極のスス上に滴瓶に入ったヨウ素液を一面に広がる様に垂らす。
- ⑪ 酸化チタンの面と，ススがついた面とを向かい合わせ，クリップで固定する。この時，両側を約5 mmずつずらす。



### 「注意事項」

- ・ガラスの切断面でケガをしない様に注意する。また，導電面に触れない様にする。
- ・酸化チタンペーストは薄く塗る様に意識する。
- ・ロウソクのススをつける際に裏表を間違え易いので注意する。

### 「電池性能の測定」

テスターを用いて，電流値，電圧値を確認する。酸化チタンを塗った光電極が負極（黒端子），ススを付着させた対向電極が正極（赤端子）である。

作製した太陽電池に，電子オルゴールやモーターを接続して動作確認を行う。この際，1枚だけではなく，他の班の電池を直列に接続し，協力して行う。

「記録」

色素	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	光源

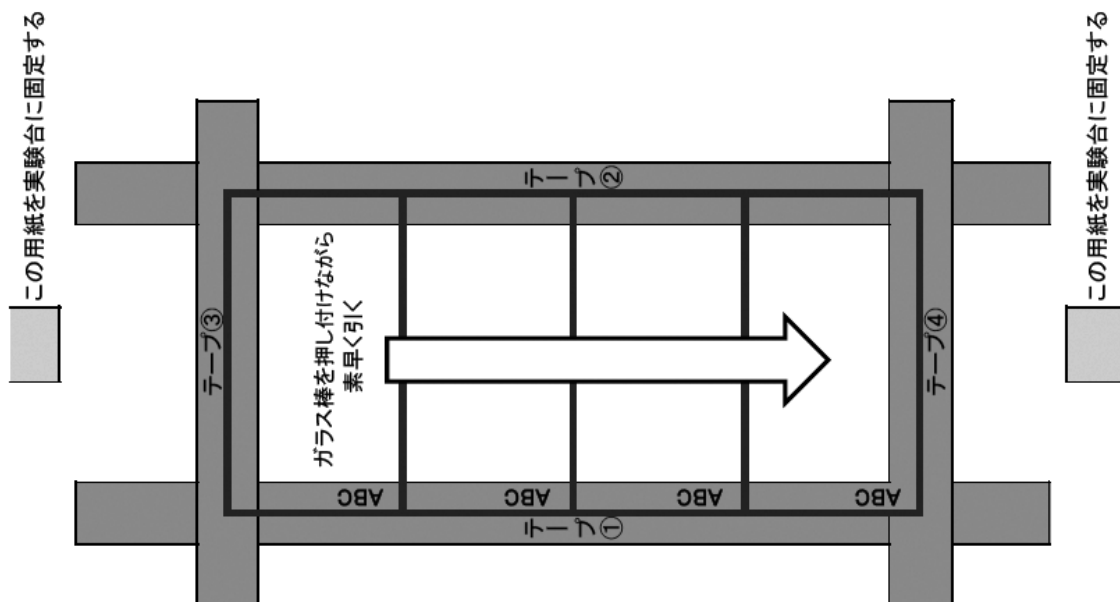
「問題」

(1) 酸化チタンTiO<sub>2</sub>の身近な使用例を書きなさい。

(2) 適する語を選択肢から選びなさい。

負極（光電極）に光が当たると、色素の分子が光のエネルギーを使って電解液中に含まれるヨウ化物イオンI<sup>-</sup>を（酸化・還元）し、三ヨウ化物イオンI<sub>3</sub><sup>-</sup>が生成する。色素の分子はヨウ化物イオンI<sup>-</sup>によって（酸化・還元）されるが、すぐに酸化チタンを通して電子を負極（から受け取り・に渡して）、元の状態に戻るの、見かけ上は全く変化しない。生成した三ヨウ化物イオンI<sub>3</sub><sup>-</sup>は正極（対極）の表面で（酸化・還元）され、元のヨウ化物イオンI<sup>-</sup>に戻る。この様な一連の反応によって外部回路に電流が流れる。

(3) ヨウ化物イオンI<sup>-</sup>から三ヨウ化物イオンI<sub>3</sub><sup>-</sup>が生成する反応式を示しなさい。



## 導電性ガラスの準備 (材料の価格は2014年3月時点)

【材料】導電性ガラス TCO硝子 (UV膜品) (AGCファブリテック (株)) を使用した。シート抵抗  $10 \Omega/\text{sq}$ 以下, 透過率80 %以上,  $100 \times 100 \times 1.8 \text{ mm}$ で1枚約980円 (AGCファブリテック株式会社E&D事業部大阪支店, 〒564-0062 大阪府吹田市垂水町3-25-12, Tel: 06-6378-2556, 学校や法人ならば直接購入が可能)

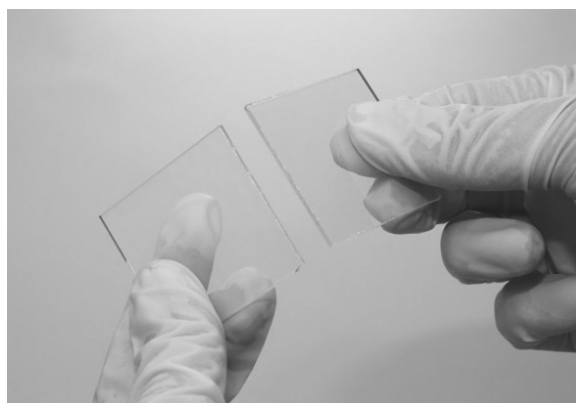
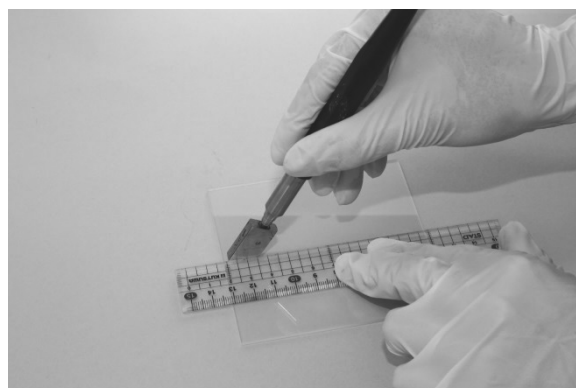
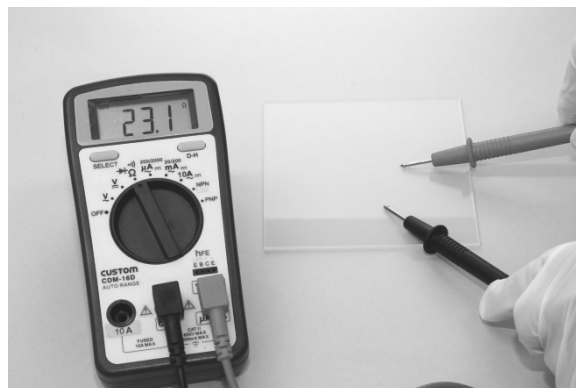
色素増感太陽電池の作製において最も高いハードルとなるものが, 導電性ガラスの入手である。現在, 学校教材販売会社やインターネットを通して入手することが可能である。しかし, ガラスのサイズがあらかじめ指定されているうえに, 高価である。そこで, 本研究ではAGCファブリテック社製TCO硝子 $100 \times 100 \times 1.8 \text{ mm}$ を購入し, ガラスを $25 \times 50 \text{ mm}$ に切断して使用した。なお, AGCファブリテック社の場合は, あらかじめ $25 \times 50 \text{ mm}$ のサイズを指定して発注することも可能である。電池1つあたり2枚のガラスが必要となる。以下は, ガラスを切断して使用する場合の手順である。手間がかかるが, 材料費を少なくすることができる。

### 導電性ガラスの切断

導電性ガラスは片面のみ導電処理が施されている。ガラスの切断は, ガラスの非導電面にダイヤモンドカッターで傷をつけて行う。はじめに, デジタルテスターを用いて抵抗率を測定することで導電面を明らかにする。導電面を下にし, 厚めの定規を当て,  $25 \times 50 \text{ mm}$ のサイズに切断する。この際, ガラスの下に, 切断箇所を明記した紙を敷いておくと切断し易い。「チー」という高い音が鳴る様にダイヤモンドカッターを手前に引く。最初から最後まで止めずに一気に傷をつけ, 2度切りはしない。

ダイヤモンドカッターで傷をつけた面を上にし, 両側に引っ張る様にガラスを切断する。せんべいを割る様にパリッと割る。切断面はとても危険であるため, ガラス専用の砥石で処理をすると良い。しかし, サンドペーパー等を用いて切断面の面取り等を行うと, ガラス表面に多くの傷をつけることになり, 加熱した場合に割れやすくなるため, 専用の砥石がない場合には処理は行わない。AGCファブリテック株式会社があらかじめ $25 \times 50 \text{ mm}$ に切断した製品も切断面の処理は行われていない。【注意 ガラスの切断面は鋭利である。取り扱いには十分注意する】

### 導電面にしるしをつける



色素増感太陽電池の作製における失敗の大部分が、導電性ガラスの裏表の間違いによるものである。取り違いを防ぐために、導電面の左上に「ABC」のような簡単な文字を鉛筆、シャープペンシル等を用いて記入する。この際「△」のような簡単な記号1つではなく、2つ以上記入する。このしるしがあることで、生徒は電池作製の際にデジタルテスターを用いなくても、導電面を見つけることができる。準備に多少の時間がかかるが、授業時間を大幅に短縮できる。



## 材料の準備

【材料】酸化チタン AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 アナターゼ結晶80 %、ルチル結晶20 %の混合物（日本アエロジル株式会社，〒163-0913 東京都新宿区西新宿2-3-1, Te1:03-3342-1789, メールにて無料サンプル（300gまで）依頼可能）



### TiO<sub>2</sub>入りチャック付ポリ袋の準備（1人電池1枚，4人×10班で作製の場合）

1班（4人）あたりの使用量

酸化チタン（P 25）	0.80 g
ポリエチレングリコール20,000	0.24 g
硝酸	0.10 mL



上記の材料量をはかり取り、A5サイズのチャック付ポリ袋に入れる。なお、硝酸は光により分解するため、実験の直前に入れると良い。TiO<sub>2</sub>粉末は飛散し易いため、取り扱いに注意すること。

チャック付ポリ袋を用いることで、作製時間の短縮ができ、さらに酸化チタン粉末の飛散を防ぐことができる。なお、界面活性剤を添加すると、導電性ガラスに塗布し易いという論文等もあるが、食器洗い用洗剤等は添加物が多く、焼成しても完全燃焼しないため、電池の内部抵抗を大きくする要因となる。トリトンX-100等の試薬を購入する場合を除き、界面活性剤は添加しない方が、高い変換効率を得ることができる。

### ヨウ素電解質溶液の準備（1人電池1枚，4人×10班で作製の場合）

10班（40人）あたりの使用量

ヨウ化カリウム	1.66 g (0.50 mol L <sup>-1</sup> )
ヨウ素	0.252 g (0.050 mol L <sup>-1</sup> )
エチレングリコール	20.0 mL



試薬をビーカーにはかり取りかくはんする。ここでは、溶媒にエチレングリコールを用いたが、さらに高い変換効率を求める場合は、炭酸プロピレンを用いると良い。また、溶媒として最も優

れたものはアセトニトリルであるが、オープンセルの場合はすぐに揮発し、動作確認ができないという問題がある。溶媒として絶対に水を使用してはいけない。ヨウ素電解質溶液に水が含まれる場合は、変換効率を低下させる要因となる。

調製した溶液は、滴瓶に入れると使い易い。滴瓶が用意できない場合は、ビーカー等に入れ、各班使用量を試験管に移して使用する。長期保存する場合は、遮光性の容器に保存する。

### 増感色素溶液の準備（1人電池1枚、4人×10班で作製の場合）

10班（40人）あたりの使用量

紫キャベツ色素	0.50 g
イオン交換水	99.9 mL
塩酸	0.10 mL

【材料】紫キャベツ色素 紫キャベツパウダーMP（アントシアニンB）（ケニス株式会社，〒530-0043 大阪市北区天満2丁目7番28号，Tel:06-4800-0721，定価3500円，20 g入り）

試薬を三角フラスコ，もしくはビーカーに入れかくはんする。増感色素溶液は紫キャベツ色素の場合，pH 2.5が最適な条件である。表のとおり調製すればおおよそpH 2.5となるが，pHメーターやpH試験紙等を用いて確認するとなお良い。使用直前に湯せんを行うため，調製後の色素溶液は三角フラスコに保存すると良い。

紫キャベツ色素溶液は，長期間の保存には適さない。電池を作製するたびに調製する。また，本研究においては紫キャベツ色素を用いているが，その他のアントシアニン系色素，クチナシ色素や黒豆色素など身近な色素を用いて作製するとさまざまな色の電池を作製することができる。

N-3色素の様なルテニウム金属錯体色素を用いると，容易に高い変換効率を得ることができる。しかし，高価であること，溶媒にエタノールを用いる等取り扱い難い。

## 色素増感太陽電池の作製

【材料】メンディングテープ セロハンテープではなく，メンディングテープが適している。各班に配布する場合は，Scotchメンディングテープ12 mm×11.4 m（3M）等が良い。

【材料】ダブルクリップ 幅20 mm以下の物が使用し易い。

### 作製前の準備

30分間での作製を行う場合は，右図の様に材料を準備しておく必要がある。

導電性ガラス，TiO<sub>2</sub>入りチャック付ポリ袋，増感色素溶液，ヨウ素電解質溶液，ロウソク，メンディングテープ，ダブルクリップ，説明書，ガスバーナー，三脚，セラミック金網，ガラス棒，駒込ピペット，ピンセット，（デジタルテスターがあると良い）。





## TiO<sub>2</sub>ペーストの作製

TiO<sub>2</sub>入りチャック付ポリ袋に駒込ピペットを用いて水道水4.0 mLを入れる。中に入っているポリエチレングリコールが溶けるまで約1分間、手でポリ袋を揉む。

<ポイント>

- ・イオン交換水である必要はない。
- ・メスシリンダーを用いて正確に4.0 mLはかり取る必要はない。



## TiO<sub>2</sub>ペーストの塗布

酸化チタンの成膜が色素増感太陽電池作製において最も重要な工程である。

<作製のポイント>

- ・導電性ガラスの導電面に成膜する。
- ・TiO<sub>2</sub>ペーストはできる限り薄く塗布する。
- ・ガラス棒は素早く動かす。

TiO<sub>2</sub>ペーストの塗布の際には、右図の様なA4用紙に印刷した下敷きを用いる。これを用いることにより、塗布における再現性が格段に向上する。はじめに、この用紙の上下2か所をメンディングテープで実験台に固定する。これにより、塗布の際に用紙が動くのを防ぐことができる。

導電性ガラスに書かれた「ABC」と用紙の文字を重ね合わせる。灰色の帯がメンディングテープを張り付ける位置である。テープ①からテープ④まで順番にメンディングテープを貼り、導電性ガラスを固定する。このテープは一定の厚みがあるため深さ約40 μmの鑄型ができ、ここにTiO<sub>2</sub>ペーストを流し込むことができる。

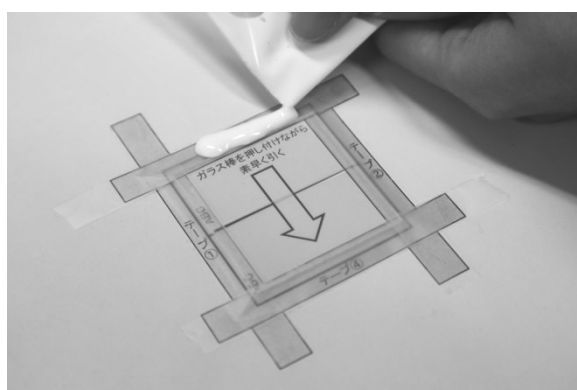
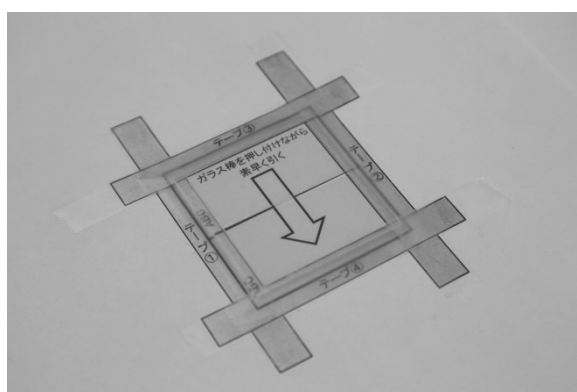
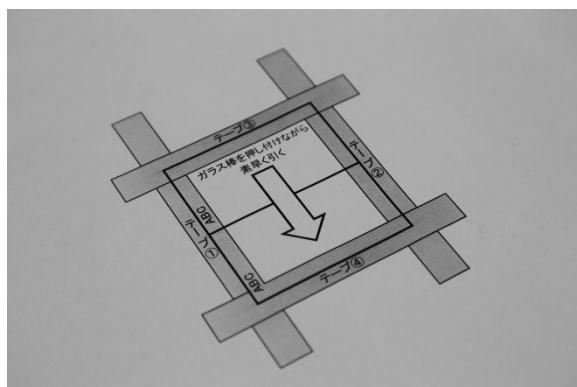
導電性ガラスと用紙の文字を重ねることで、必ず導電面が上となる。これが最も重要な操作である。また、テープを貼る際は灰色の帯からはみ出さくらい長めに使用すると良い。ペーストを塗布した後に、はがしやすくなる。

チャック付ポリ袋の下端をはさみで切り取りTiO<sub>2</sub>ペーストをテープ③の上に絞り出す。テープを示す灰色の帯からはみ出さない程度の量でよい。ポリ袋内のすべてのTiO<sub>2</sub>ペーストを絞り出す必要はない。

汚れのないガラス棒を用いて、TiO<sub>2</sub>ペーストを導電性ガラスに均一に広げる。

<作製のポイント>

- ・均一にまんべんなく薄く広がる様にする。
- ・ガラス棒を引くスピードは変えない。
- ・テープ④の場所でガラス棒を止めずに手前に引き抜く。



- ・かすれている場所がある等ムラができている場合はもう一度テープ③からガラス棒をスライドさせ、往復しても良い。
- ・TiO<sub>2</sub>ペーストが厚くならない様、2回以上ガラス棒を往復させることは控える。
- ・塗布に失敗した場合はエタノールを用いてTiO<sub>2</sub>ペーストをきれいに拭き取ってから再度塗布を行う。

塗布が終わり次第メンディングテープをテープ④から順にはがす。この際、絶対に塗布を行ったTiO<sub>2</sub>ペーストに触れない様に注意する。はがしたテープにはTiO<sub>2</sub>ペーストが付着している。手や衣服が汚れない様、下敷きの用紙の余白に貼り付けておく。

### TiO<sub>2</sub>ペーストの焼成

TiO<sub>2</sub>ペーストの塗布を行った後、導電性ガラスの焼成を行う。この際に、セラミック金網、三脚、ガスバーナーを用いる。セラミック金網の他にフライパンや鍋を代用することができる。また、設備があればガスコンロを使用しても良い。

導電性ガラスを金網の上のせ、はじめは弱火にし、表面が乾燥したら中火にする。白色→茶色→白色になるまで焼成する。時間は5分程度である。表面が白色になったら火を止め、金網上でそのまま放冷する。4人1班の場合は、4枚の導電性ガラスを一つの金網で焼成することができる。

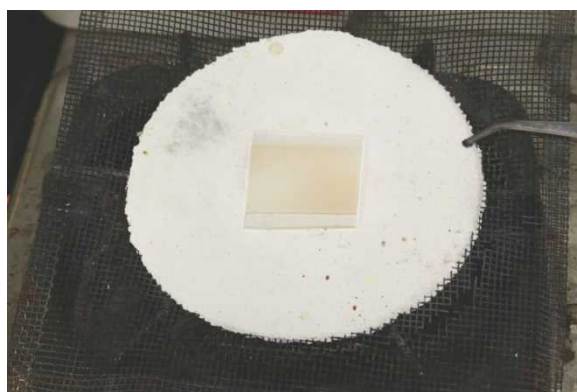
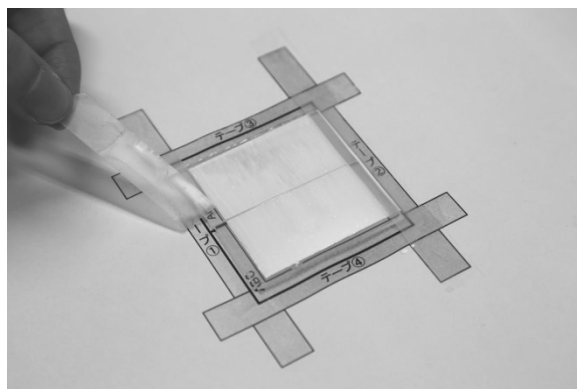
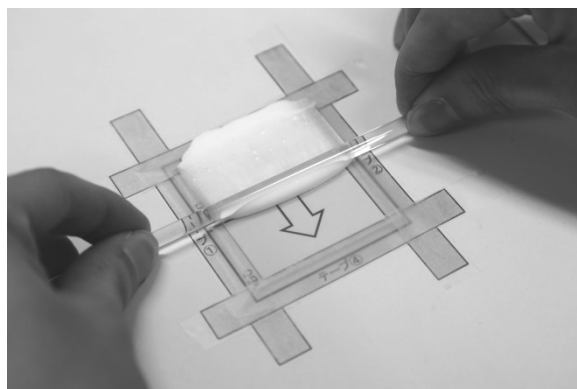
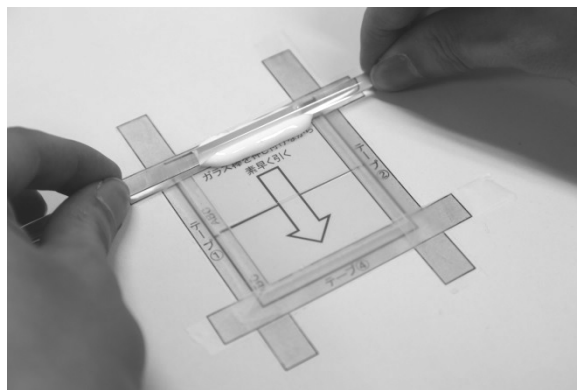
**【注意 焼成中に導電性ガラスが割れる可能性がある。保護メガネを着用し、加熱中はガラスに顔を近づけない様にする。ガスバーナーの取り扱いに注意する】**

強火で長時間加熱した場合や、マッフルをかぶせた場合は導電性ガラスが必要以上に加熱され、導電膜の抵抗値が大きくなる。導電膜の抵抗値は色素増感太陽電池の内部抵抗に非常に大きな影響を及ぼすため、注意しなければならない。

塗布を行ったTiO<sub>2</sub>ペーストが厚い場合は、TiO<sub>2</sub>薄膜にひびが入りはがれやすくなる。50%以上のTiO<sub>2</sub>薄膜がはがれる様であれば、再度TiO<sub>2</sub>ペーストの塗布から行わなければならない。導電性ガラスが割れたり、焼成に失敗した場合に備えて、あらかじめTiO<sub>2</sub>薄膜焼成済みの導電性ガラスを用意しておくが良い。

### 増感色素溶液の湯せん

増感色素溶液は、使用時に約40℃になる様に湯せんしておく。生徒が、TiO<sub>2</sub>ペーストの焼成を行っている間に、電気ポット等のお湯に、色素溶液が入った三角フラスコを浸しておくが良い。



## 増感色素溶液の吸着

増感色素溶液の中に、 $\text{TiO}_2$ を成膜した導電性ガラスを浸す。この時、導電性ガラスの温度が約70℃になっていると最適である。吸着している間は、ときおりシャーレを揺ると良い。5分経過した後、導電性ガラスを取り出し、水道水で余分な色素を洗い流す。この際、絶対に $\text{TiO}_2$ 薄膜を触らない様にする。

増感色素の過吸着は、変換効率を下げる要因となる。今回用いる紫キャベツ色素は、10分以内の浸漬が最適である。吸着に最適な温度と時間は、使用する色素によって異なるため、他の色素を用いる場合は、その都度最適な条件を求める必要がある。水洗いした導電性ガラスは、 $\text{TiO}_2$ 薄膜上にキッチンペーパーやティッシュペーパーをかぶせ、その上から軽く手を押し当て、水分を取り除く。 $\text{TiO}_2$ 薄膜は容易にはがれるため、表面をこすってはいけない。

## 触媒層の作製

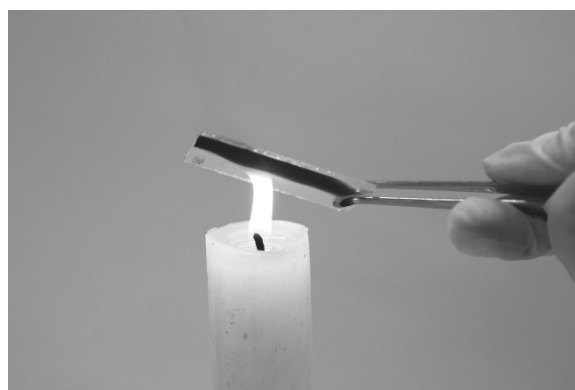
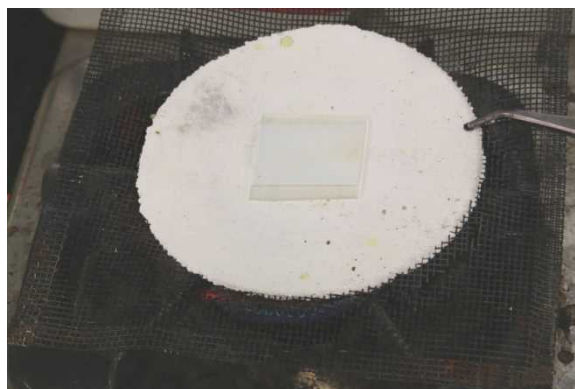
対極はロウソクのススを用いて触媒層を形成する。導電性ガラスの「ABC」と書かれている導電面をロウソクの炎に約10秒間かざし、全体にススをつける。この操作の際に、導電性ガラスの裏表を間違えることが多い。必ず、導電面であることを確認する。【注意 火の取り扱いに十分に注意する】

ロウソクのススは、文字が書かれた紙の上に置いた時に、下の文字が透ける程度が最適な量である（左）。全体を真っ黒にした場合は、触媒層の抵抗が大きくなり変換効率が低下する（右）。あくまでも、うっすらとススが付着しているという状態にする。なお、全くススが付着していない場合は、発電が起きない。導電性ガラスに付着させたロウソクのススは指で触るとはがれてしまうため、触れない様に注意する。

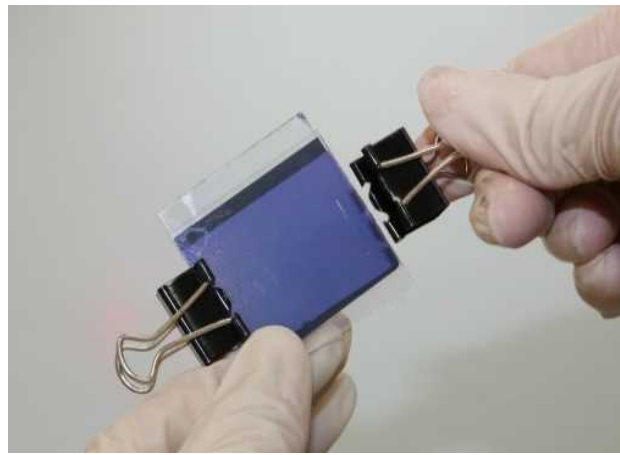
触媒層として一般的には鉛筆が用いられる。鉛筆は手軽に利用できるが、触媒層としての性能が高くないことが明らかとなった。

## 電池の組み立て

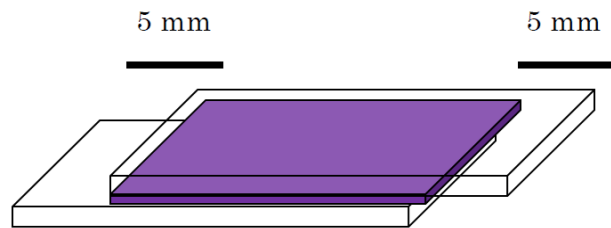
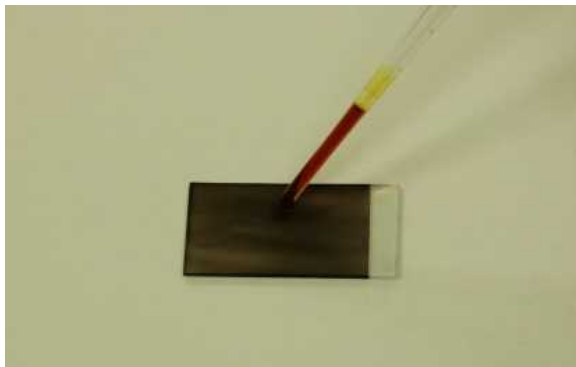
ススをつけた対極上にヨウ素電解質溶液を4滴たらす。対極の上に光電極を向い合せ、約5mmずらして重ね合わせる。こうすると、各導電性ガラスの端約5mmが横にはみ出る形になる。この部分が色素増感太陽電池の正極と負極になる。2枚の導電性ガラスを重ねた状態でそっと持ち上げ、ダブルクリップで側面を止めて固定する。ヨウ素電解質溶液がはみ出している様であったら、ティッシュペーパー等で拭き取ればよい。



synthesis (400 nm, CCIC, HPW-400) was printed on the top of the glass substrate. The TiO<sub>2</sub> electrodes were immersed into a 0.025 mM solution of dye with 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -dihydroxy-5 $\beta$ -choleic acid (chenodeoxycholic acid) in a 4-tert-butanol-acetonitrile (v/v) and kept for 15 h at room temperature. The electrolyte were applied EL-1 (an iodine based electrolyte) and EL-2 (0.1 M 1,3-dimethylimidazolium iodide, 0.03 M 0.1 M guanidinium thiocyanate, and 0.25 M acetonitrile) in a 15/85 (v/v) mixture of acetonitrile and EL-1. The counter electrode (a cobalt tris-bipyridine based electrolyte) and EL-2 (0.05 M cobalt, 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 0.22 M Co(bpy)<sub>3</sub> in acetonitrile). As for the counter electrode and carbonaceous catalyst (Pillington) were used for EL-1 and EL-2, respectively. The carbonaceous catalyst has been, in general, known to perform better than Pt owing to the low charge transfer resistance particularly for the cobalt redox system.<sup>21-23</sup> The dye-adsorbed TiO<sub>2</sub> electrode and the counter electrode were assembled into a sealed sandwich type cell with



(左) 適正量 (右) 過剰量



## 第1章の参考文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353, 737-740(1991)
- 2) 小長井誠ら, 太陽電池の基礎と応用, 培風館, 231-247(2010)
- 3) M. K. Nazeeruddin, et al., J. Amer. Chem. Soc., 115, 6382-6390(1993)
- 4) M. Hiramoto, et al., Appl. Phys. Lett., 58, 1062-1064(1991)
- 5) H. Iino, et al., IEICE Tech. Rep., 9, 19-23(2007)
- 6) 昆野昭則, 化学と教育, 49, 718-720(2001)
- 7) 宮本憲武ら, 化学と教育, 2006, 54, 172-173(2006), 他
- 8) 小川直仁ら, 教育実践センター紀要, 長崎大学, 12, 221-236(2013)
- 9) ケニス, ケニス研究用総合科学機器, 782(2013), 他
- 10) 文部科学省, 高等学校学習指導要領解説 理科編 理数編, 実教出版, 61-170(2009)
- 11) さいたま市立大宮北高等学校
- 12) 瀧口公夫ら, 化学と教育, 51, 234-235(2003)
- 13) 佐藤勝昭, 太陽電池のキホン, ソフトバンククリエイティブ, 15-20(2011)
- 14) Y. Kawamuraら, J. Jpn Inst. Energy, 91, 502-503(2012)
- 15) H. Arakawa, Tech. Rep. IEICE, 10, 1-6(1999)

## 第2章 グルコース形燃料電池教材の開発と授業での活用

燃料電池の原理は1839年にイギリスのGroveの実験に始まるが、その後の鉛蓄電池やマンガン乾電池等の実用化で取り残された。1950年代にその実用性が認識され、1965年に宇宙船用の電源として開発されて実用化が進んだ。燃料電池による発電は、エネルギー効率がよく、騒音、振動をほとんど伴わず、有害な物質も生成しない。それゆえ、化石燃料使用による大気汚染をはじめとする環境破壊の原因物質を減らす手段として期待され、オイルショックや2011年の東日本大震災を契機に注目を集めてきた。教材化への取り組みは、可燃性の水素の取り扱いや予算、学習内容での位置づけの難しさ等から具体的に進展していない。そこで本研究では、水素に代わる燃料源としてグルコースを用いた新しい燃料電池教材のモデルを提案する。

### 2.1 グルコース形燃料電池の原理と特徴

代表的な還元糖のグルコースを燃料とし、パラジウム触媒を担持させたニッケル金網を電極とし、電解液（水酸化カリウム）を透析用電解質膜で仕切り電池セルを構成する（図2-1）。移動イオンは水酸化物イオン $\text{OH}^-$ で、正極では空気中の酸素 $\text{O}_2$ が電子を受け取って還元される。負極では、グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ が酸化され、グルコン酸 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ が生成する。一般の化学蓄電池が電池内部の物質を消費するのと異なり、外部から水素や酸素の様な材料を供給し続けられ、連続的に電気エネルギーを生産できることが燃料電池の特徴である。各極で起こる化学反応の標準酸化還元電位より、このグルコース型燃料電池の理論電圧 $E^0$ は

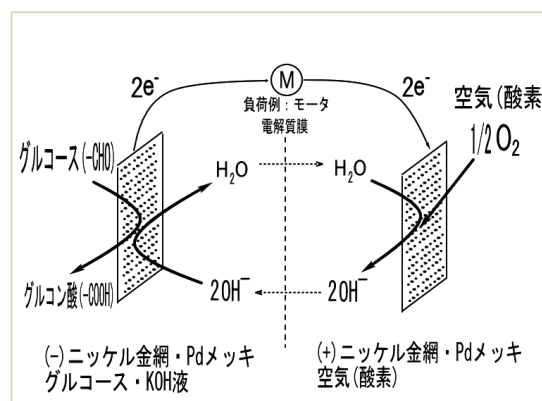
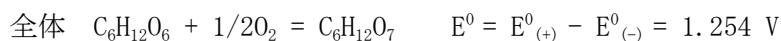
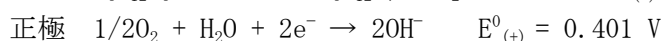
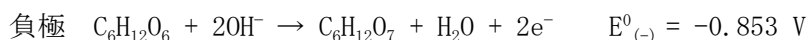


図2-1 グルコース形燃料電池の基本反応



しかし、実際の電池では $E^0$ よりずっと低い電圧しか得られない。電圧損失の最も大きな要素が内部抵抗であり、これは電解質内でのイオンの移動や電極付近の物質の濃度の変化、回路内を流れる電子にかかる負荷である。その他、電気が流れる前の混成電位<sup>1)</sup>による損失、電流が流れるときの拡散過電圧、抵抗過電圧、活性化過電圧等による損失がある。

グルコースは、市販の飲料水（ジュース等）に糖分として含まれる有機化合物で、我々の生活になじみ深い物質である。水素と比較すると、安価で持ち運びし易い固体で、長期保管にも耐え、生物や家庭科、保健体育等の授業でも扱うことがある。このグルコースを用いた燃料電池が関わる反応は、イオン・溶液・電子の授受と酸化還元反応・電気とエネルギー・有機化合物の官能基の性質と糖類の反応等、高校化学で学ぶほぼ全分野を網羅しており、この仕組みを学習することで化学の幅広い内容を学ぶこともできる。また、グルコースは水素と異なり、液体燃料として扱えるので物質移動や変化、濃度、反応量等を定量的に把握し易い。さらに、生徒実験のプランでは、比較的高度な実験操作であるメッキ操作等も含み、電池作製という手応えのある体験をさせることもできる。しかも、一定の耐久性を有する電池を作製できれば、実験を繰り返す上でのコストを低減することも可能である。

### 2.2 グルコース形燃料電池『水平モデル』の作製と電池性能の検討

グルコースやメタノール等を用いた液体燃料型の電池教材は、電池セル層を①鉛直に用いるタイプと②水平に置くタイプに大別される。①の例として、谷川の白金箔電極と備長炭電池モデル

がある<sup>2)</sup>。また、②の例として野曾原が、プラスチック容器を用い水平上向きにしてダイレクトに空気に接触させるタイプを考案している<sup>3)</sup>。この節で取り扱う燃料電池教材は②のタイプで、以下『水平モデル』と呼ぶ。

### 2.2.1 グルコース形燃料電池『水平モデル』の作製準備

高校での教材活用を想定し、学校に一般的に常備されたり、容易に準備（購入）できる器具等を用いる。例えば電解メッキ浴の作業用ビーカーとして、高価なトールビーカーではなく、通常の500 mLガラスビーカーを用いる。

#### (1) 材料・用具

- ニッケル金網（真鍋工業，200 Mesh，線径0.05 mm，綾織 目開77  $\mu$ m，空間率36.8%，7.3 cm  $\times$  24.0 cmに切断） ●陽極用電極（炭素棒，長さ15 cm，直径5 mm）
- 電解質膜（エーディア製透析用セルロースチューブ，孔径5 nm，透過分子量14000，幅77 mm，膜厚0.0406 mm，ビスコース法による再生セルロース，長さ280 mmに切断）
- ソーラーモーター用プロペラ（プラスチック製，三本羽根，1.92 g，中心から羽先4 cm）
- 100 mLコニカルビーカー ●500 mLビーカー ●接続用リード線

#### (2) 試薬

- 塩化パラジウムPdCl<sub>2</sub>（WAKO，MW=177.33） ●濃塩酸HCl（WAKO特級） ●水酸化カリウムKOH（WAKO）
- グルコースC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>（WAKO特級，MW=180.16） ●純水H<sub>2</sub>O

#### (3) 機器

- 電流－電圧測定機器（Keithley ソースメーター2400，付属ソフト Peccell I-V特性アナライザ PEC-IV2 ver2.1） ●電気分解装置（安定化電源装置，TAKASAGO）
- データロガー（ケニス Simple Logger，電圧センサー 分解能1.3 mV，放電特性の測定）
- ソーラー用モータ（NaRiKa H-158，18  $\Omega$ ，定格10-20 mA，0.4-1.5 V，実測20 mA，0.2 Vで起動）
- マグネチックスターラ（IUCHI） ●テスター（カスタム CDM-16D）

### 2.2.2 電池セルの作成手順

エアコンで温度制御し，室温，水温とも25  $^{\circ}$ Cで作業した。

#### (1) パラジウムメッキ液の調製

コニカルビーカーに濃塩酸5.6 mL，塩化パラジウム0.160 gを入れ，濁りが残らない様に完全に溶かす（透明茶褐色）。さらに，純水を加え全体量を450 mLに近づける。全体量が450 mLとなったときのメッキ液の濃度構成は，[Pd<sup>2+</sup>]=2.00  $\times 10^{-3}$  mol/L，[HCl]=0.40 mol/Lである。ただし，Pd<sup>2+</sup>は水中で錯体化[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>しているが，単にメッキ液の構成を表す場合は簡単のため[Pd<sup>2+</sup>]で扱う。

#### (2) ニッケル金網（7.3 cm $\times$ 24.0 cm）の切り出し（図2-2）

ニッケル金網の側辺にリード線に接続する部分（引き出し線）として金網の端3 mmを2箇所切

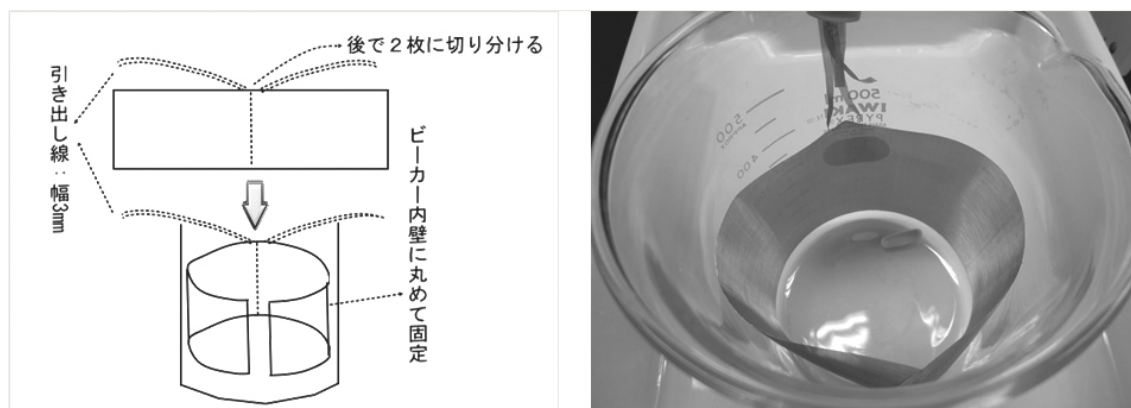


図2-2 ニッケル金網のメッキ浴（500 mLビーカー）への固定

り出しておく（金網は7.0 cm×24.0 cmとなる）。

### (3) ニッケル金網の前処理

ニッケル金網をバットに入れて中性洗剤で軽く洗浄し、純水で完全に洗剤を洗い流す。バットに4 mol/L塩酸100 mLを入れ、ニッケル金網を15分間浸し、ニッケル表面の酸化物等を除去する。

### (4) ニッケル金網のメッキ浴ビーカーへの固定

ニッケル金網を純水で良く洗浄し、図2-2の様に500 mLビーカー内壁に沿って固定し、引き出し線を外側に出してまとめる。

### (5) ニッケル金網の電解メッキ

図2-3に電解メッキの回路図を示す。炭素電極（陽極）を金網に触れない様にビーカー中央部に固定し、ニッケル金網を陰極として安定化電源を接続する。電解装置の端子にテスターVを組み込んで電解開始電圧（研究開始当初は5 V<sup>3)</sup>）を調整する。メッキ液のイオン種とその濃度の影響を受け易いため、回路にテスターAを組み込んで、メッキ液の色の変化に注意しながら電流値を監視する。準備が完了したら、メッキ浴にメッキ液を素早く注ぎ込み、メッキ液の体積が450 mLとなる様に最終的に純水を追加し、マグネチックスターラでゆっくりかくはんを開始する。

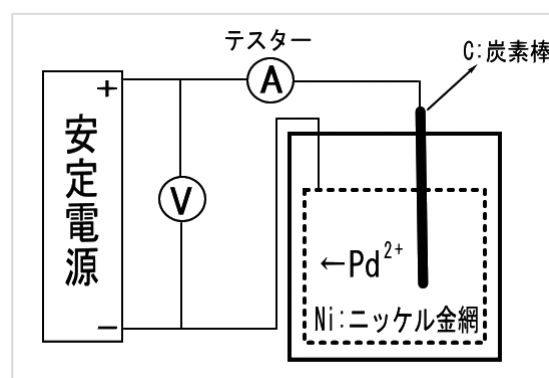


図2-3 電解メッキ回路図

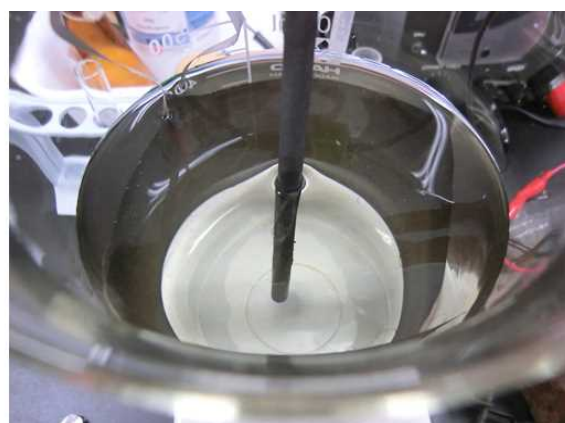
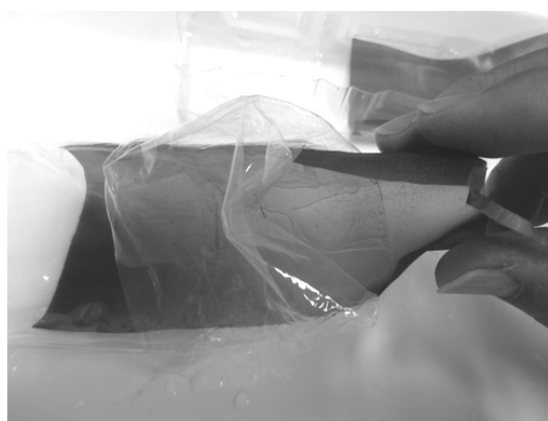


図2-4 電解によるメッキ液の色の変化（開始前は淡褐色→終了時はほぼ無色）



図2-5 透析用セルロースチューブ



チューブ内に電極を挿入

### (6) パラジウムの電解メッキ終了

図2-4に示す通り、メッキ液は淡褐色から次第に色が消え、10分程でほぼ無色となる。ニッケル金網の表面は、わずかながら黒化していることが多く、この時点で反応を終了させる。

### (7) ニッケル金網の切断

バット上でニッケル金網を同面積の長方形（負極用Aと正極用B）に切断する。この時点で各電極の面積は84 cm<sup>2</sup>となり、この値を電極の有効面積とする。

#### (8) 電池セルの作製

図2-5と図2-6に作成の手順を示す。電極Aを透析用セルロースチューブ内側（あらかじめ純水に浸して軟化させておく）に差し入れて（引き出し線は出しておく）、電極Bをセルロースチューブの上に重ねる。ただし、セルロースチューブ内の電極Aに重なりあわせる様にする。

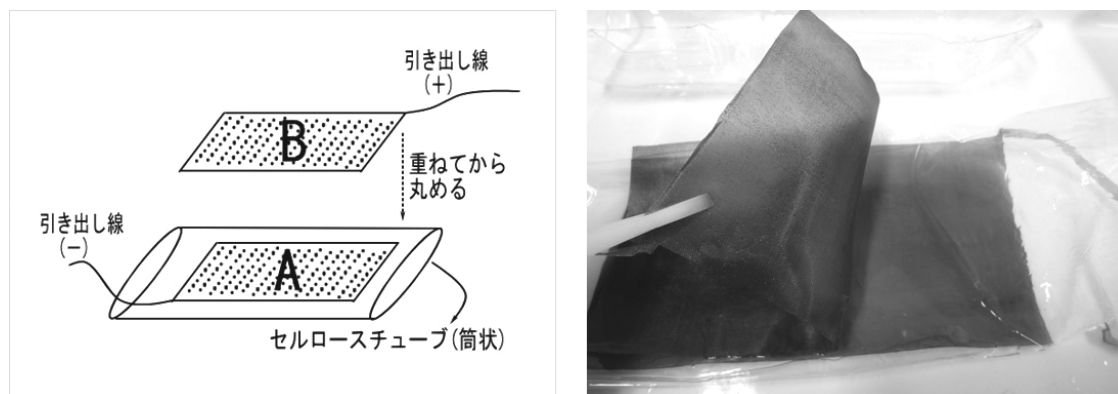


図2-6 電池セルの基本構造

電極Bをセルロースチューブ上に重ねると、セルロース膜を挟んだ三層構造となる

### 2.2.3 『水平モデル』の電池特性の測定および結果

#### (1) 測定機器の設定およびデータ取得方法

電流-電圧測定機器の付属ソフトのパラメータを、測定開始電圧Start=0.00 V、電圧の限界値Stop=0.60 V（上回れば適宜調整）、電圧の刻み幅Step=0.01 V、短絡電流の限界値Compliance=0.40 A（適宜調整）、測定間隔はグルコースの応答性よりSearch Delay=0.10 s、電極の有効面積Cell Active Area=84 cm<sup>2</sup>（1 cm<sup>2</sup>当たりのデータを自動出力）、Segmentは2（先に電圧を上げながら電流値を測定し、次に電圧を下げながら電流値を測定して、それらを平均する方法）に設定した。

#### (2) グルコース電解液の調製

グルコース燃料（基本設定、[Glu]=0.20 mol/L、[KOH]=2.0 mol/L、5 mL、25 °C）は、グルコースと水酸化カリウムを混合した電解液として次の様に調製した。①水酸化カリウムKOH 4.5 gを純水30 mLに溶解し、室温の水浴に浸して発生する水和熱を除去する（電池反応は温度の影響が大きいので特に注意）。②グルコースC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 1.44 gを5 mLの純水に溶解し、水酸化カリウム水溶液に加える。③さらに純水を追加して、最終的な体積を40 mLにする（電池への注入量5 mL/回）。

#### (3) 測定のための実験手順

①電池セルをポリ容器の中に水平に置き、両電極にリード線を接続する。②電極A側のセルロースチューブ内にグルコース燃料5mLを駒込ピペットで一気に注入し、30秒後にI-V特性を測定する。③測定後に電池を解体し、水道水で十分に洗浄して未反応のグルコース電解液を除去する。④引き続き、新しいグルコース電解液を用いて、電池特性を測定する。

#### (4) 電池特性の測定結果および考察

I-V特性、V-P特性の初期データは、短絡電流I<sub>sc</sub>=302 mA、開放電圧V<sub>oc</sub>=0.569 V、最適動作点のI<sub>max</sub>=87.0 mA、V<sub>max</sub>=0.240 V、その点の電流密度J<sub>sc</sub>=1.03 mA/cm<sup>2</sup>、電力密度0.249 W/cm<sup>2</sup>、内部抵抗R<sub>s</sub>=5.89 Ωである。最適動作点での最大出力はP<sub>max</sub>=20.9 mWも得られたが、この出力が100秒間継続したと仮定しても、注入したグルコース燃料0.001 molの全てが反応した場合の電気エネルギーの0.86%にしかない。空気が混入したり、電解液がかたよってセルロースチューブ膜が膨らんだり、シワが寄るためである。さらに、反応の進行による燃料濃度の偏りや生成物の滞留も



起こる。加えて、正極面が極端に乾燥したり、逆に過湿潤している様子も観察された。この様に水平モデルは不安定になり易い。解体洗浄を繰り返して5回測定したときの電池特性の劣化を図2-7に示す。ニッケル金網に5Vでメッキしたが、組立・解体作業で電極表面から黒色物質がはく離した。メッキがもろく耐久性に欠け、機械的な刺激で劣化が進んでいると推察する。

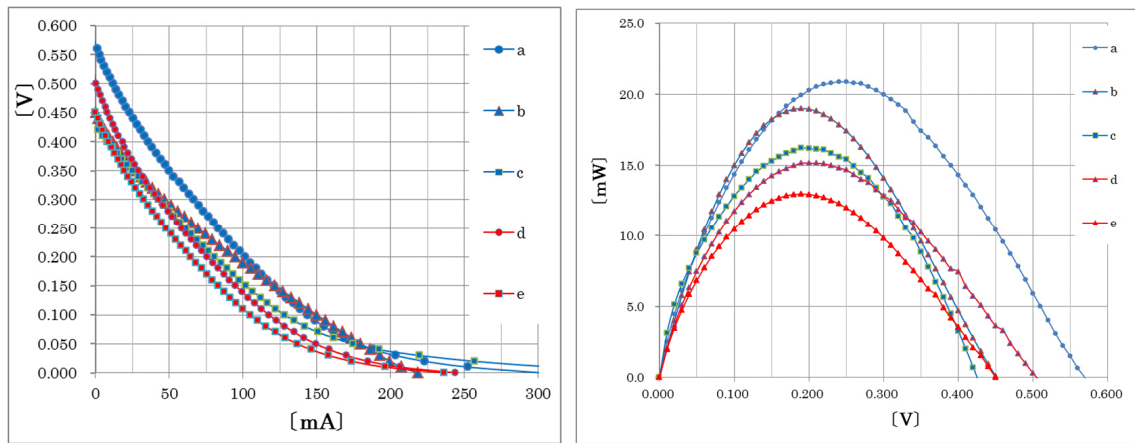


図2-7 水平モデルの電池特性の劣化（電流電圧（I-V）特性および電圧電力（V-P）特性）

解体洗浄して実験を重ねたときの内部抵抗値Rsの変化を表2-1に示す。未使用の乾電池の内部抵抗が0.1~0.2 Ωなので、それと比較して桁違いに質の悪い電池である。同じ電池セルを連続放電させながら実験すると、さらに内部抵抗が増加するので注意する。

表2-1 内部抵抗の変化

データ測定番号	a	b	c	d	e
内部抵抗Rs [Ω]	5.89	6.33	7.76	9.82	11.24

(5) 放電特性の測定結果および考察

無負荷（抵抗無限大）と負荷抵抗（内部抵抗の値から電力最大の整合条件に近い10 Ω）を並列に組入れ、水平モデルの放電曲線を測定した（図2-8）。負荷抵抗を組入れると、300秒で71%まで低下している。無負荷でも81%に低下しているが、ともにその後は降下速度が緩やかになり、ほぼ一定の出力（0.8~1.2 mW）が維持される。拡散抵抗を減らせれば、低出力の電子機器なら長時間の作動が可能になる。これは、水溶液中で還元性を発揮するアルドース型グルコースの濃度が著しく低く、ピラノース型と平衡状態なことと関係がある。また、電池セルを機械的に振動させると著しく電圧が回復することがあり、生成物が滞留する影響も予想される。図中のc部分で放電開始直後にいったん電圧が上昇するが、これはエネルギーの一部が熱に変わったことによる温度上昇の効果である（要注意）。

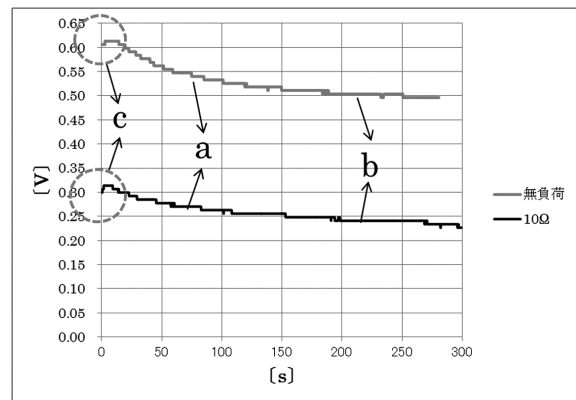


図2-8 水平モデルの放電特性

(6) ソーラーモーターの駆動視認

教材用ソーラーモータを直結し、駆動するかどうかが調べた。プロペラを装着し、回転軸が水平になる方向（回転子の重量によるシャフト回転部分の摩擦を排除）に固定して使用した（図2-9）。



図2-9 ソーラーモーターの駆動視認

駆動時間が長過ぎるため、グルコース燃料の注入量を2 mLとし、「(5)放電特性の測定結果および考察」で使用した電極を再利用し、ソーラーモーターの駆動時間を計測した。グルコース燃料を注入して数秒後に、ほとんど自発的に駆動した。自発駆動しない場合は30秒後に強制駆動させ、そこから駆動時間を計測した(表2-2)。始めは勢いよく回転するが、急激に動きが低下し、最長でも485秒で停止した(「(5)放電特性」での電圧降下の状況と概ね符合)。

表2-2 駆動視認結果

sample	自発駆動	駆動時間 [s]
6	○	485
7	○	347
8	○	412
9	○	220
10	×	215

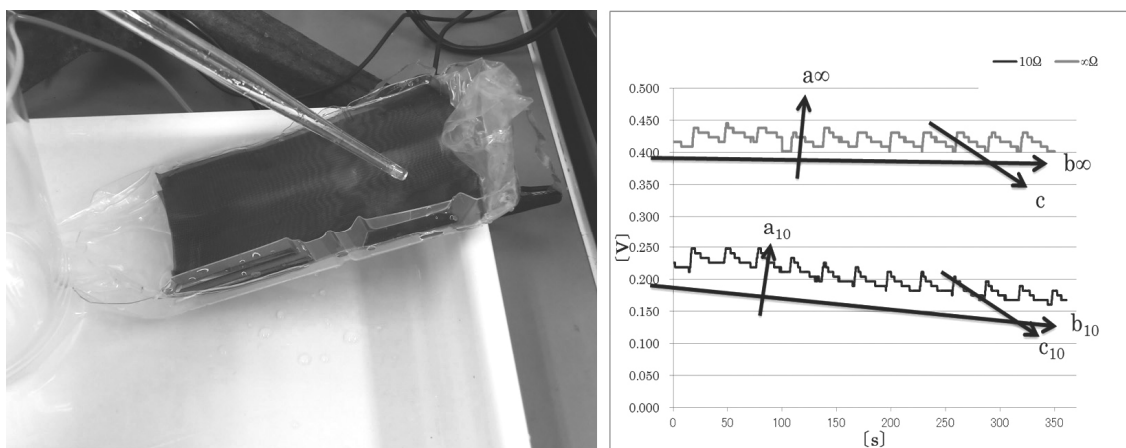


図2-10 正極への注水実験(左:正極面への注水操作,右:放電(時間-電圧)特性)

#### (7) 正極への注水実験

水平モデルでは、機械的な振動を与えると電力が一時的に回復することがあった。セルロースチューブに電極を載せているだけなので、負極では電解液の注入に偏りが起こり、正極では乾燥や過湿潤、さらに反応の進行による水酸化物イオンの滞留が起こり易い。そこで、以下の手順で正極に注水し、放電特性への効果を調べた。①電池セルを容器ごと斜め30度に傾け、電流-電圧測定機を接続する。②負極の上端から駒込ピペットでグルコース燃料を注入し、30秒後に測定開始する。③さらに30秒経過後、正極上端から2 cm部分に電池セルの幅に合わせて横に振る様に2秒間で5 mL注水する。④この③の作業を繰り返す、放電特性をモニターする(無負荷と負荷抵抗10 Ω)。図2-10に示す様に、注水直後に8~10%電力が回復したので、電極付近で停滞していた電気化学反応が回復したと思われる。また、無負荷( $b_{\infty}$ )よりも負荷( $b_{10}$ )の方が電圧降下が大きくなり、セルを斜めにする事で、燃料の消費の影響が比較的大きく出たものと考えられる。

#### 2.2.4 『水平モデル』の内部抵抗についての考察

この電池は反応開始時に比較的大きなエネルギーを得られるが、その後は急激に減衰していくので、内部抵抗が大きく、負荷時に激しい電圧降下が起こっている。実際の電池反応は複合的で、内部抵抗を構成する過電圧を明確に分類することはできないが、次の2つを検討する。

##### (1) 電極(触媒面)の活性化過電圧

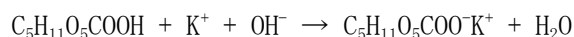
正極の化学反応の速度が維持されるためには、空気相(酸素)・触媒相(パラジウムPd)・電解質相(水酸化物イオンOH)の安定した三相構造が保たれる必要がある。時間の経過、電池セルのゆがみや傾き、電極表面の乾燥や過湿潤で、酸素濃度が低下すれば界面抵抗が大きくなる。さらに、生成物OHの滞留や負極側からのKOHの濃度拡散で、正極側の[OH]が増加すれば内部抵抗が大きくなる。次に、ニッケル金網はメッキ後も空気に触れて酸化物等が生成し、抵抗が大きくなり易いと考えられる。さらに、電解5Vでは陰極でも始めから、パラジウムイオンの還元析出と平行して水素が発生する。パラジウムやニッケルは水素を吸収できるため、発生した水素がニッケル

表面とパラジウムメッキの間に入り込み、メッキの密着度を弱めてぜい弱化し、電極表面から黒色物質がはがれ落ちる現象と関係していると考えられる。

## (2) 反応に関わる物質の拡散抵抗

電極付近で反応物や生成物に関わる過電圧（拡散抵抗）に最も影響するのは燃料のグルコース濃度である。燃料注入30秒後に測定開始するので、一部が既にグルコン酸に変わっている。さらに、グルコースは水溶液中で環状の $\alpha$ 、 $\beta$ -ピラノース型等と鎖状のアルドース型とが平衡状態になっており、還元反応に関わるアルドース型の濃度は極めて低い（0.02%）。反応の進行でグルコースの実質的な濃度[Glu]も低下するが、アルドース型の存在比率の低さから、燃料枯渇による拡散抵抗を生じ易い。しかし、グルコースがマイルドに作用するので、もう少し出力を向上できれば、小さな出力を長時間維持できる電池として教材価値を高められる。

生成物と考えられるグルコン酸は、生成と同時に水酸化カリウムと反応してグルコン酸カリウムとなる。



この反応により電極表面では、粘性のあるグルコン酸カリウムの蓄積と水の生成によるOH<sup>-</sup>の濃度低下が起こる。放電後の電極付近に黄色～淡褐色の物質が付着し、これがグルコン酸カリウム、またはその他の酸化による複生成物（一部カラメル化）であると考えられる。これが放電後の電極付近に蓄積し、反応の進行による拡散抵抗が増大したと考えられる。

## 2.3 改良型『チューブ式供給モデル』の作製と電池性能についての検討

水平モデルでは、教材用ソーラーモーターを駆動できる程の電力が得られたが、出力が不安定でわずか数分しか継続しなかった。しかも、燃料を一気に加えた後はエネルギーが減衰していくのみで、電池反応を学ぶ化学教材としては不足の感が否めない。内部抵抗の大きな元である燃料枯渇や電解液劣化を抑制し、より効果的に触媒機能を発揮させるために、電池セルを鉛直<sup>4)</sup>に配置し、燃料を定量的に供給した、新しい電池モデル『チューブ式供給モデル』に改良した。



図2-11 チューブ式電池セル（正極を内側にして丸め、ビニールチューブに挿入する）

### 2.3.1 『チューブ式供給モデル』の作製

電池セルの正極を内側にして丸め（図2-11）、ビニールチューブ（塩ビ管：内径26 mm、長さ200 mm）に挿入し、スタンドに鉛直に固定（図2-12）する。医療現場で使用される点滴セット（図2-13、ニプロEDバッグ）を二つ（A・B）スタンド上部に固定する。電池セルの負極A中央の上端から2 cmに点滴バッグAからの誘導管を固定し、斜めに切断した管口を付着させ、点滴管を調製してグルコース燃料を電池セル内に一定速度で供給する。同様に、正極Bの上端に触れる位置に点滴バッグBからの誘導管を固定し、純水を電池セルの内壁面に供給する。これにより、電極表面の乾燥と生成物の滞留を抑制し、縦にしてあるため過湿潤にも陥らず、三相構造（酸素-Pd触媒-電解液）を安定に保つリフレッシュ効果が期待できる。点滴量の制御は点滴筒とクランプで行う。使用した点滴セットの場合、1滴あたり0.066 mLであった。あらかじめ、単位時間の滴下数を調べておき、点滴筒で滴下する体積を電池セルへの投入量とみなす。

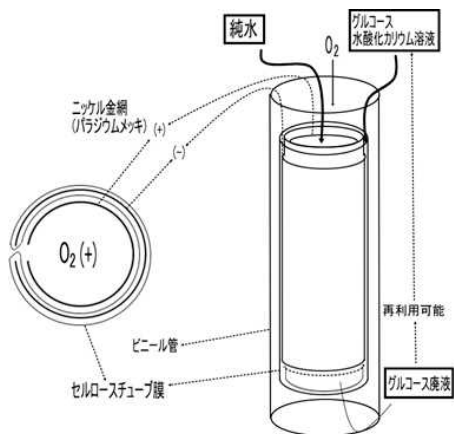
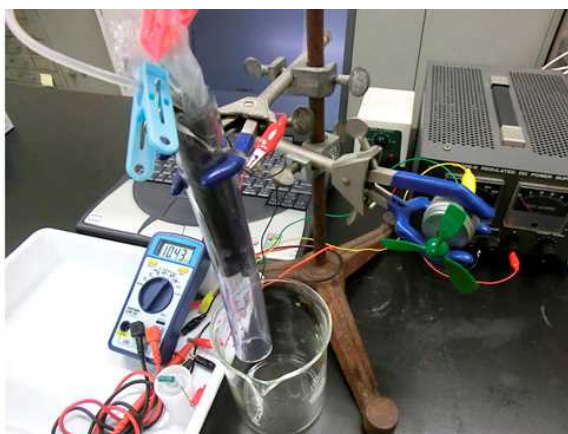


図2-12 チューブ式供給モデルの外観



電池セルの鉛直固定

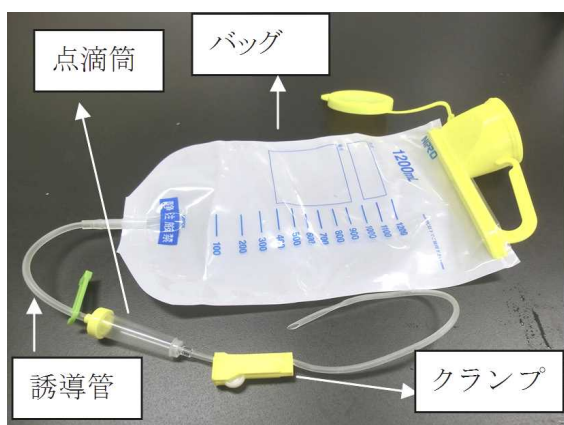


図2-13 点滴セット (ニプロEDバッグ)



図2-14 液体の誘導 (誘導管の電池セルへの誘導およびストッパーと点滴筒)

電池セルを通過したグルコース燃料と純水等の通過物 (未反応燃料を含む) は下方の容器に受け、必要に応じて再利用する。劣化していくが、低温で保管すればかなりの燃料源として再利用できる。スタンドに点滴バッグA・B、電池セル等を固定し、電流-電圧測定機等を接続する。電池セルは「2.2グルコース形燃料電池『水平モデル』の作製と電池性能の検討」で作成した電極を再使用した。電極Aには、上方の点滴バッグAからグルコース燃料を2秒に1滴の速度で供給する。1滴に含まれるグルコースは $1.32 \times 10^{-5}$  molで、その滴下速度は $6.6 \times 10^{-6}$  mol/s (以降の基本設定) となる。点滴バッグBからの純水の滴下速度も同じにした。グルコース燃料が十分に電池セルに行き渡るために時間を要するので、点滴筒の上部のストッパー (図2-14, 黄緑色の部品) を開け、60秒経過してからI-V測定・放電特性等を計測した。

### 2.3.2 改良型『チューブ式供給モデル』の電池特性の測定および考察

負極への燃料の供給および正極への純水供給によるリフレッシュ効果に着目して、チューブ式供給モデルの性能を水平モデルと比較して考察する。

#### (1) 点滴バッグA・Bからの液体供給の効果について

点滴バッグAからグルコース燃料を供給したデータAを取得し、60秒経過後に点滴バッグBから電極Bの表面に純水を供給開始し、さらに60秒後のデータBを測定した（表2-3、図2-15）。

表2-3 チューブ式供給モデルと水平モデルのデータの比較

項目	データa	データA	データB
	水平, 図2-7のa	チューブ, Aのみ	チューブ, B追加
短絡電流Isc [mA]	302	168	177
開放電圧Voc [V]	0.569	0.376	0.456
最適動作点I <sub>max</sub> [mA] - V <sub>max</sub> [V]	87.0 - 0.240	42.2 - 0.17	46.1 - 0.19
最適動作点での最大電力P <sub>max</sub> [mW]	20.9	7.18	8.76
最適動作点での電流密度Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	1.03	0.502	0.549
最適動作点での電力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	0.249	0.0855	0.104
最大出力時の燃料変換効率η <sub>max</sub> [%]	0.0086	0.448	0.548
内部抵抗Rs [Ω]	5.89	7.2	5.8

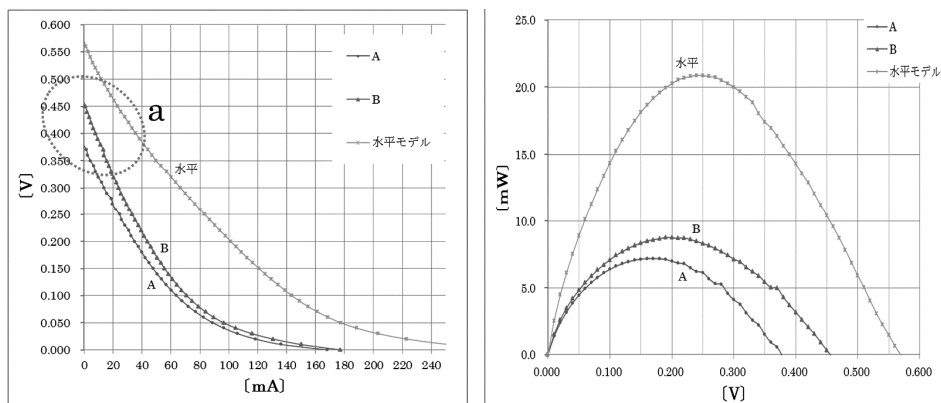


図2-15 チューブ式供給モデルと水平モデルの特性の比較 (aは水平モデルの図2-7のデータa)

変換効率η<sub>max</sub>は、1秒あたりに供給したグルコースがすべて電気エネルギーになった場合を100%として算出している。表2-3のデータBでは、出力が8.76 mWなので、

$$\Delta G^\circ \times n\text{Glu} = -242 \times 10^3 \text{ J/mol} \times 6.6 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \approx 1.6 \text{ J/s} \quad \text{投入した全エネルギー}$$

$$\eta_{\text{max}} = P_{\text{max}} / \Delta G^\circ = 8.76 \text{ mW} / 1.6 \text{ J/s} \approx 0.548 \% \quad \text{水平モデル図2-7の63.7倍}$$

以上から、チューブ式供給モデルが安定した電池性能を発揮していることが分かる。一度にグルコース燃料5 mL (実質 $1.0 \times 10^{-3}$  mol) を注入する水平モデルよりも見かけの出力は下がるが、点滴バッグによる液体の供給がわずかに $6.6 \times 10^{-6}$  mol/sであるからその効率は劇的に向上している。水平モデルの図2-7データaでは、その電力20.9 mWが100秒間継続したと仮定して算出した燃料効率が約0.86%であったので、これを1秒あたりの仕事率に直すとわずかに0.0086%となり、63.7倍に燃料効率が上昇した。セルの形状変更により、注入量はわずかでも燃料が電池セル内に広がり易く、上方からセル内を通過する燃料が効率的に反応するようになったからであろう。点滴バッグBからの純水の注水も効果を発揮した。データAに対するデータBの特性において、最大出力P<sub>max</sub>が22.0%向上し、内部抵抗Rsが19.5%も抑制されている。低電流密度帯 (図2-15のa部分) での大幅な回復が見られ、正極付近の水酸化物イオンが除去され、三相帯における活性化過電圧が抑制さ

れたと考えられる。

## (2) 放電特性について

液体の供給速度を変化させて電氣的な応答性を調べた。液体供給はストッパの開閉で制御した。応答性の確認では、測定開始時に電圧を安定させた状態（電気化学的反應の平衡状態）にしておく必要がある。①点滴バッグAとBからの供給速度を点滴管で調整し、電圧を安定させて測定を開始する。②測定開始50秒後、点滴バッグBのストッパを閉じ、純水の供給を停止する。③測定開始180秒後、点滴バッグAのストッパを閉じ、グルコース燃料の供給を停止する。④測定開始440秒後、点滴バッグAのストッパを開け、グルコース燃料の供給を再開する。⑤測定開始520秒後、点滴バッグBのストッパを開け、純水の供給を再開する。次に、負荷抵抗（10Ω）を接続して、上と同様な測定を行った（図2-16）。

燃料と純水の供給を受けている間の電圧は平衡状態を保つ（①）が、純水の供給を停止（②）したら電圧が降下した。さらにグルコース燃料の供給を停止（③）すると電圧の降下が急になった。グルコース燃料の供給を再開（④）すると急上昇し、純水供給によって測定開始時の電圧安定状態に近づいていった。この結果から電池の応答性が確認された。グルコース燃料を停止させた場合の応答性は鈍いが、供給を再開すると特に負荷10Ωで急激な回復がみられた。③～④について無負荷の方が電圧降下が大きくなっている点は、同電池セルを解体洗浄せず、そのまま負荷抵抗（10Ω）を接続して測定を継続した影響と考えられる。グルコン酸塩の滞留で、開始電圧が低めに出たためであろう。

## (3) ソーラーモーターの駆動の視認について

ソーラーモーターは2～3 mW程度で駆動するので、極端に劣化した電池セルでない限り、少量のグルコースが供給されれば駆動できた。グルコース供給速度を調整すればソーラーモーターの駆動・停止を視認でき、パソコン上の電圧の数値とモーターのプロペラの動きが呼応するので、大変興味深い演習教材となる。ただし、点滴筒の操作によって電力を制御する応答性を強調する場合は、未反応のグルコースの滞留により、燃料の供給を停止してもソーラーモーターが駆動し続けることがあるので、低濃度のグルコース燃料を用いる必要がある。

## 2.4 パラジウムの電解メッキによる電極作成

パラジウム触媒は電池反応に大きな役割を果たし、他の要素（グルコース濃度や電解質濃度等）とは比較にならない影響力を持っている。パラジウムは高価なので、教材の設計やその取り扱いに綿密さが必要となる。そこで、①電池性能の向上とメッキの成否の有無の関係、②メッキの耐久性の向上の2点について検討する。

### 2.4.1 電解メッキによる電極作製

パラジウムのニッケル表面へのメッキは、割れやはく離が起こり易く、メッキ膜への水素進入が機械的性質を劣化させる<sup>5)</sup>。そこで、電解開始時の電圧と電流を2分毎にモニターし、10分間の電析でより適切な条件を調べた。

#### (1) 電解メッキの操作の記録

電解開始電圧[V]、経過時間2分毎の電流値[A]、電解開始時の電流密度[mA/cm<sup>2</sup>]を表2-4に示す（電流値はかくはんの影響があるので参考記録）。電解開始電圧が3 Vでは陰極での水素の発生がわずかであったが、5 Vになるとはっきりし、7 Vになるとメッキ液が泡で濁るほど多く発生した。図2-17は、無電解メッキでのメッキ液の変化の様子である。他の電解メッキと比較して極端な差

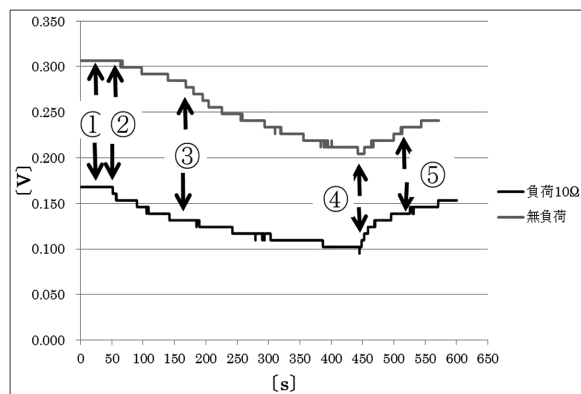


図2-16 液体供給速度に対する応答性

異は見られず、淡褐色から色が抜けていくまでの所用時間がやや長く感じられる程度であった。

表2-4 電解メッキ電圧と電流値の変化

記号	開始電圧 [V]	経過時間 (2分) ごとの電流値 [A]					開始時の電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]
		2分	4分	6分	8分	10分	
A	無電解0	-	-	-	-	-	0
B	無電解0	-	-	-	-	-	0
C	0.5	0.040	0.032	0.010	0.001	0.001	0.5
D	0.5	0.085	0.005	0.014	0.002	0.001	1.0
E	1.0	0.105	0.066	0.018	0.004	0.003	1.3
F	1.0	0.123	0.100	0.096	0.008	0.077	1.5
G	1.5	0.212	0.137	0.157	0.014	0.137	2.5
H	1.5	0.180	0.160	0.145	0.128	0.122	2.1
I	3.0	0.443	0.413	0.386	0.351	0.346	5.3
J	3.0	0.400	0.388	0.378	0.365	0.358	4.8
K	5.0	1.450	1.382	1.355	1.302	1.298	17.3
L	5.0	1.200	1.189	1.145	1.128	1.115	14.3
M	7.0	2.000	1.883	1.778	1.688	1.626	23.8
N	7.0	2.000	1.794	1.757	1.705	1.668	23.8



図2-17 無電解メッキの様子 (開始後2分→4分→6分→8分経過)

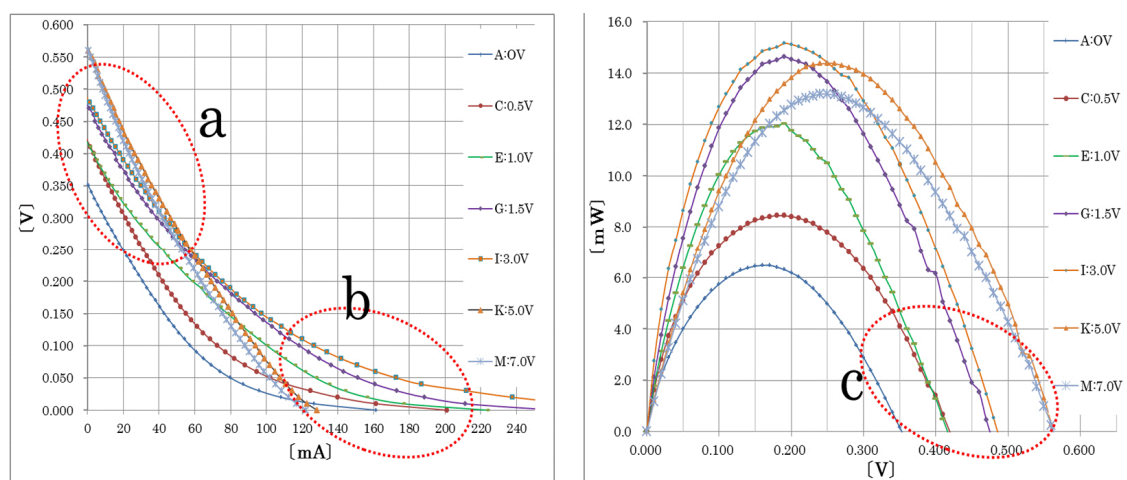


図2-18 電解電圧－電池特性相関

## (2) 電池性能の測定

各電解電圧ごとに1サンプルを抽出し、『チューブ式供給モデル』の電池性能を比較した。電解電圧を変えたただが、かなりのばらつきがあり、この電解操作の影響の大きさがわかる。図2-18のI-V特性では、低電流帯(a)のばらつきよりも、高電流帯(b)のばらつきが大きい。中でも、7V、

5 Vは開放電圧は大きいですが、電流が流れるに連れ大きく電圧が落ち込んでいる。全体として、V-P特性の高電圧帯のばらつき(c)が大きく、電解時の電圧により触媒機能に大きな差が生じている。

### (3) 電解メッキ後の電極の観察

解体洗浄作業で電極表面から黒色物質がはがれ落ちる現象は、3 V以上の電解メッキに共通し、7 Vになると手で軽く触れるだけで脱落した。一方、無電解か1 Vまでのものは、強く指を押しつけてもしない限り黒色物質のはがれ落ちは見られない。そこで、高電圧(7 V)で電極を改めて作成し、電池セルの解体洗浄により電極表面から黒色物質がはがれ落ちる現象が、電池性能の低下をもたらすか調べた(図2-19)。また、黒色物質のはがれ落ちが見られない低電圧(0.5 V)でも同様に調べた。電池性能の測定と解体・洗浄を3回繰り返したら、7 Vと0.5 Vの電極はともに性能が低下した(部分a)。7 Vの電極は当初著しい電力(14.2 mW)を発揮したが、低下の度合いが激しく、わずか3回で0.5 Vのデータを下回り(部分b)、高電圧下でメッキした電極は、触媒機能が大幅に劣化し易いと断定できる。

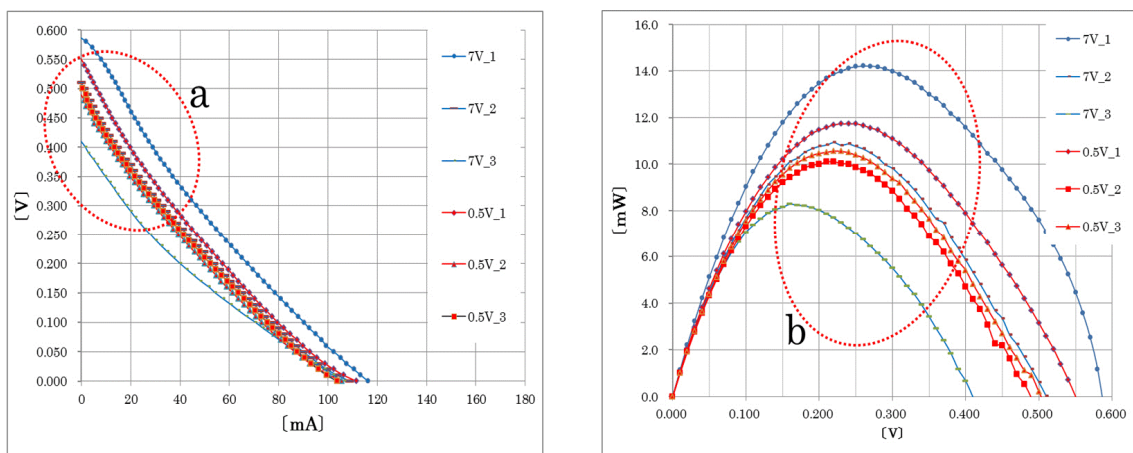


図2-19 電池セル解体洗浄と電池特性の相関

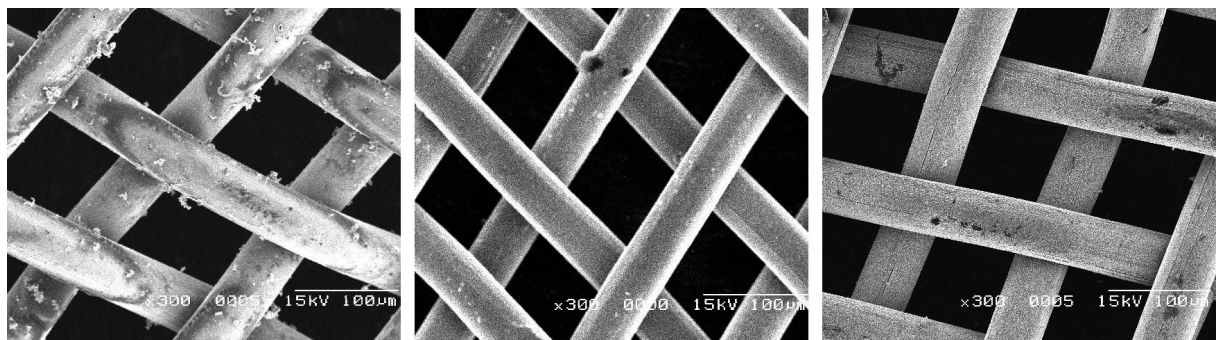


図2-20 無電解(0V) ×300

0.5V ×300

1.0V ×300

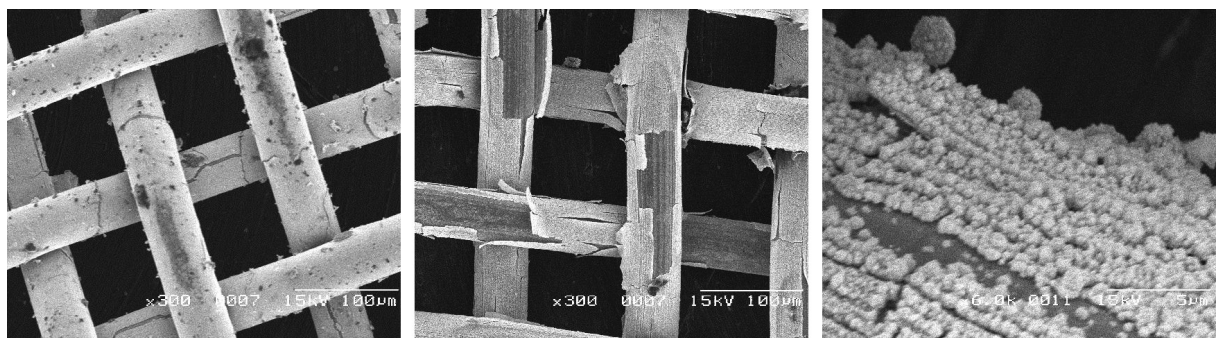


図2-21 3.0V ×300

7.0V ×300

5.0V ×6000

### (4) SEM撮影画像



電解メッキの成否が電池性能に大きな影響を及ぼすことが明らかになったので、電極表面のパラジウムの電析状態を走査型電子顕微鏡 (HITACHI S-2400) で観察した (図2-20, 図2-21). 電圧が上がるにつれ表面に亀裂 (3 V) が生じ、まるで樹皮がはがれる様に脱落 (7 V) することが分かった. はがれた物質は電析で生じたパラジウムであり、作業中に手に付着する黒色物質の本体であろう. また、表面には3 V以上で細かい泡状の構造物が急激に生成し、電圧がさらに上がるとその泡は大きく成長し、寄り添う様に密集してくる (図2-21右の写真). 泡状物質が生じる現象は、高電圧下で発生する水素が電析したパラジウム金属結晶の格子内へ進入し、パラジウムメッキ膜が体積膨張し、膜内部の残留内部応力が大きくなり、表面が泡状化するとされている<sup>5)</sup>.

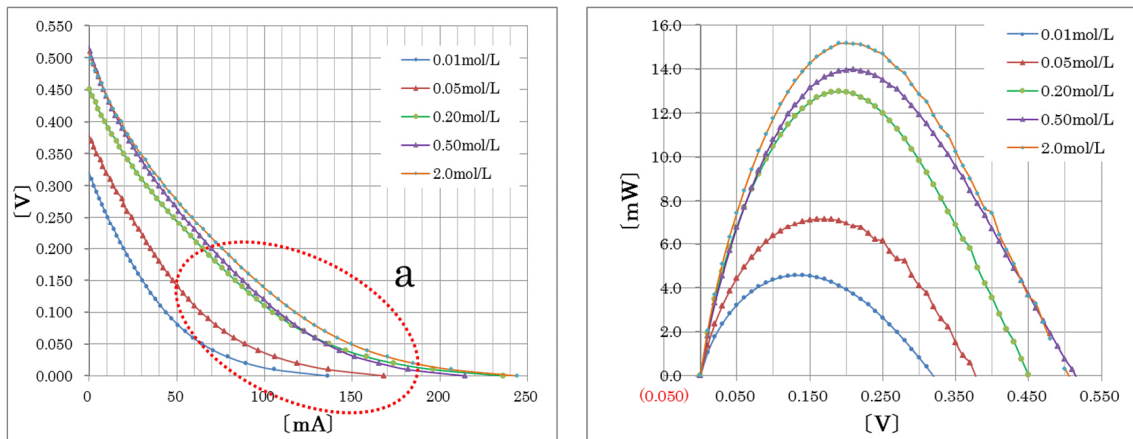


図2-22 グルコース濃度と電池特性の相関 ([Glu]=0.01~2.0 mol/L)

## 2.5 その他の検討

### 2.5.1 グルコース濃度の電池性能に与える影響

グルコース燃料の濃度を変化させ、電池特性との相関を検討した (図2-22). 電解電圧1.0 Vの電極を使用し、その他は基本設定と同一である. [Glu]=0.05~0.5 mol/Lの高電流帯(a)での激しい落ち込みは、燃料枯渇により拡散過電圧が高電流帯(a)で大きくなったためである. また、0.01 mol/Lまで濃度を下げても電力が4 mWほど得られ、ソーラーモーターを駆動させることが可能であった (未反応のグルコースの再利用が可能). 燃料の濃度が高いと電力は大きいですが、濃度が0.20 mol/L以上になると増加の割合が縮まっている. 水酸化イオン濃度の低下および粘性の高いグルコン酸塩の滞留が電極表面でのグルコース燃料の枯渇を生じさせているためと考えられる. 次に、グルコースの濃度を変化させ放電特性を測定した (図2-23). グルコースの濃度が極端に高く (2.0 mol/L) になると、電池セル内にとどまるグルコース量が増加し、供給速度を低下させてもある程度高い出力が維持される. しかし、放電を長時間行くと供給量を上げて、高濃度の場合は電圧の上昇が緩やか(a)になり、電池反応の応答性は低濃度 (0.05 mol/L) の鋭敏な反応 (b) よりも鈍る.

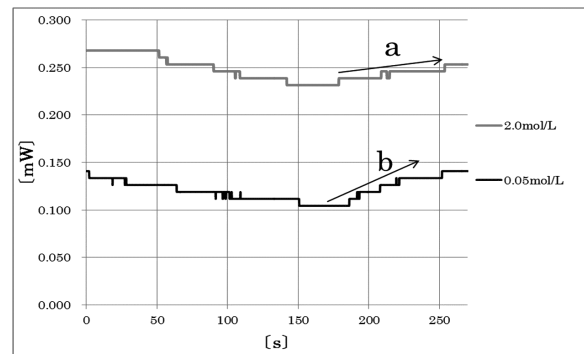


図2-23 グルコース濃度と放電特性の関係

### 2.5.2 電解液 (KOH) 水溶液濃度の電池性能に与える影響

水酸化カリウムKOHの濃度を変化させ、電池特性との相関を調べた (図2-24). 電解電圧1.0 Vで作製した電極を使用し、その他は基本設定と同一である. KOH溶液の活量のピークが4.8 mol/Lの高濃度なので、高濃度[KOH]=2.0~5.0 mol/Lでやはり高い電力が得られた. しかし、極端に低い濃度でも十分に反応し ([KOH]=0.01 mol/Lで6mWの電力)、グルコース濃度 (0.20 mol/L) との相関にもよるが、KOH溶液を危険な濃度まで高めなくても良いことが分かった (学校現場で用いられ

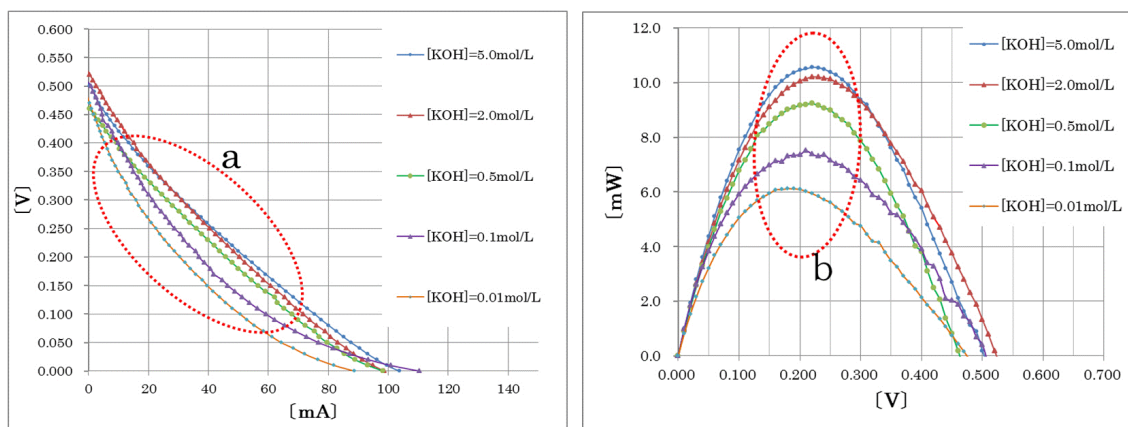


図2-24 水酸化カリウム濃度と電池特性の相関 ([KOH]=0.01~5.0 mol/L)

る塩基性電解液の濃度は0.5 mol/L以下).

### 2.5.3 使用する塩化パラジウム量についての検討

触媒の塩化パラジウムPdCl<sub>2</sub>は高額材料であり<sup>6)</sup>, 使用量を可能な限り抑えるため, PdCl<sub>2</sub>量と作製した電池の性能の関係を調べた. 溶解させる濃塩酸の量は十分に過剰と考え5.6 mLに統一した (パラジウムイオンは塩酸中で錯体化[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). パラジウムイオンと電解電圧には微妙な関係があるが, 塩化パラジウムを多く使った方が良い結果になった (図2-25). 通常の2倍量 (0.32g=1.8×10<sup>-3</sup> mol, メッキ液濃度4.0×10<sup>-3</sup> mol/L) の塩化パラジウムを使用した場合の電力は20 mWを超えた. グルコースと水酸化カリウムを高濃度に調製すれば, かなり大きな電力が得られるであろう. 今回の実験で用いた電池の内部抵抗値を表2-5に示す. パラジウム使用量が多いほど内部抵抗が小さくなっている. パラジウム触媒が反応を促進することで, 活性化過電圧が抑制されるのであろう. 塩化パラジウムPdCl<sub>2</sub>の適正使用量は, 図2-25から触媒能力 (5 mW以上でソーラーモーターを安定駆動可能)

表2-5 [Pd<sup>2+</sup>]と内部抵抗 [Ω]

メッキ液濃度 [Pd <sup>2+</sup> ]×10 <sup>-3</sup> mol/L	0.10	0.50	1.0	2.0	4.0
PdCl <sub>2</sub> 使用量 [g]	0.008	0.040	0.080	0.160	0.320
×10 <sup>-4</sup> [mol]	0.45	2.25	4.51	9.02	18.04
内部抵抗Rs [Ω]	16.4	11.2	5.1	3.3	2.8

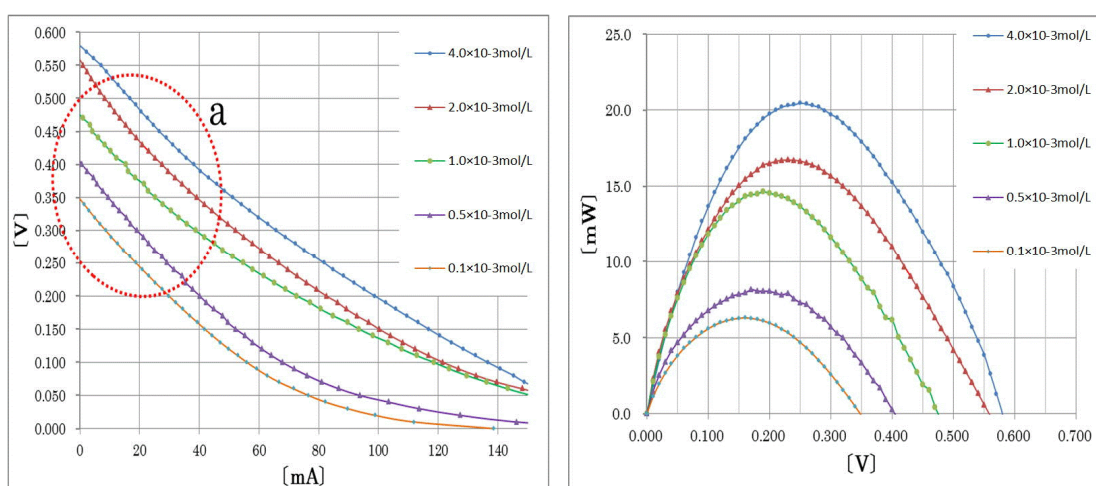


図2-25 パラジウム量と電池特性の相関 (メッキ液濃度=0.10×10<sup>-3</sup>~4.0×10<sup>-3</sup> mol/L)

とコストを考えると0.080g (1.00×10<sup>-3</sup> mol/L) 程度である. この全てがパラジウムメッキ (モル質量106.42 g/mol) に還元された場合, ニッケル金網 (84.0 cm<sup>2</sup>) の単位面積当たりの担持量=0.080 g×106.42 g/mol / (177.33 g/mol×84.0 cm<sup>2</sup>) ≒0.57 mg/cm<sup>2</sup>であり, この値を基本担持量と

して提案する<sup>7)</sup> (あくまで, 200 mesh, 線径0.05 mmのニッケル金網に対する値)。

## 2.5.4 反応生成物滞留の影響についての検討

解体洗浄の影響の少ない0.5 V電解の電極を新たに作成し, 放電開始から60秒, 660秒, 1260秒後に電池性能を測定し, その後に電池セルを解体・洗浄し再度放電開始60秒後に電池性能を測定した(図2-26)。長時間経過すると, 燃料等の供給量に変化はないのに, 少しずつ電圧が降下していくが, 解体洗浄すると初期状態にみごとに回復した。これより, 放電を継続すると電極面に生成物のグルコン酸塩が付着・滞留して拡散抵抗が上昇することが分かった。

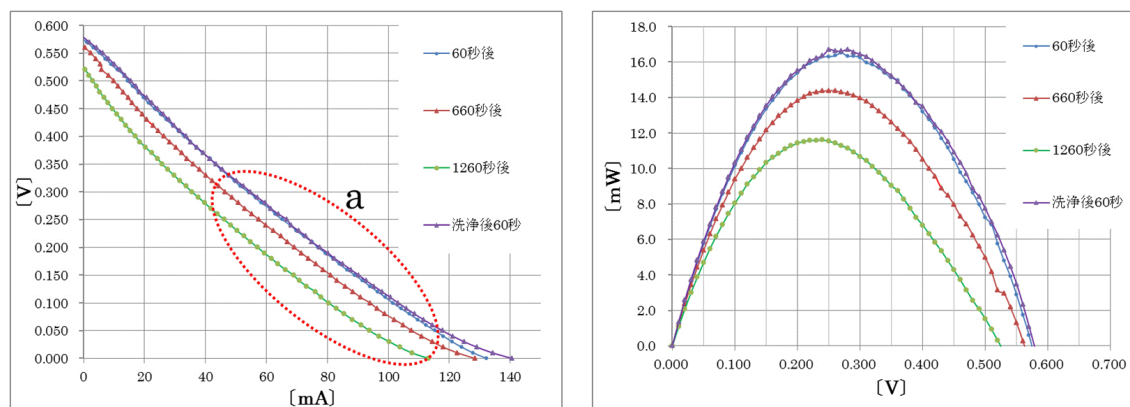


図2-26 放電時間と電池特性の相関

## 2.6 グルコース形燃料電池の教材としての活用実践

埼玉県立C高校で授業時間内に生徒実験した内容(3パターン), 実験費用(表2-6), 実践の様子等を次に示す。表中の4~7は消耗品で, それぞれ実験1回分, 各班ごとの経費である。ただし, ニッケル金網を再利用する限り, 塩化パラジウムは必ずしも全量を必要としないし, セルロースチューブも保管状態が良ければ数回は利用可能である。実験室に常備されている物は費用に含めていない。また, 実際に購入する際はニッケル金網の様に1 m<sup>2</sup>単位, 塩化パラジウムの様に1 gや5 g単位でしか購入できない物もあるが, ここでは考慮していない。実践したグループ実験1班の実験経費は, 初回分で1,200円程度, 2回目以降は実験セットを再利用し触媒の追加を全く行わなければ, 追加費用はグルコースと水酸化カリウムの2円のみである。実践を重ねる程にコストは大幅に下がる。

表2-6 1グループあたりの実験費用(2014年3月時点)

購入する際はニッケル金網の様に1 m<sup>2</sup>単位, 塩化パラジウムの様に1 gや5 g単位でしか購入できない物もあるが, ここでは考慮していない。実践したグループ実験1班の実験経費は, 初回分で1,200円程度, 2回目以降は実験セットを再利用し触媒の追加を全く行わなければ, 追加費用

No	品目・規格	必要量	費用(円)
1	ニッケル網: 14,000 円/m <sup>2</sup>	84 cm <sup>2</sup>	167
2	点滴管セット	225 円×2 個	450
3	透明ビニールチューブ	25 cm	20
4	塩化パラジウム: 3,600 円/g	0.16 g	576
5	セルロースチューブ	20 cm	23
6	グルコース	1.44 g	1
7	水酸化カリウム	2.24 g	1
合計	1グループ・初回の実験		1,238

はグルコースと水酸化カリウムの2円のみである。実践を重ねる程にコストは大幅に下がる。

高濃度のKOH水溶液の取り扱いに注意した。点滴バッグAへの投入はスタンドが高いので, 実験台上に登って操作させた。点滴管から電池セルに誘導する際に電解液漏れが起こらない様に, ストップを閉じていても, 誘導管を上を持ち上げて洗濯ばさみで固定させた。片付け時には, 電池セルをセットした状態で, 点滴バッグから電解液を抜き取らせ, 水道水をバッグに加えて軽く洗浄させた。塩化パラジウムの濃塩酸溶液をメッキ時に取り扱うので, 防護メガネの使用を強く指導した。

次頁から生徒実験用の配布プリントの内容を載せる。

## <実験パターン①>

---

「実験テーマ」

### 糖(グルコース)で作動する燃料電池を作る

「キーワード」

酸化還元反応 燃料電池 触媒 環境

「準備」

ニッケルNi金網(リサイクル品2枚) 洗濯バサミ 電解質膜 プラスチック容器(ペットボトル)  
塩化パラジウム塩酸溶液100 mL ( $\text{PdCl}_2$  0.16 g, 濃塩酸5.6 mLを含んでいる) ガラス棒  
みのむしリード線1組 ソーラー用モータ(プロペラ付) ガムテープ ピペット2本  
2.0 mol/L水酸化カリウムKOH水溶液10 mL ドリンク(グルコース入り: コーラ等) 5 mL

「実験手順」

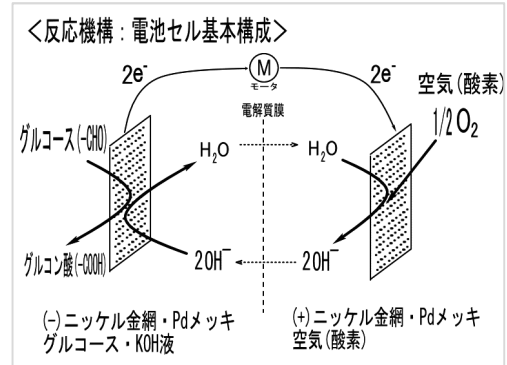
1. ニッケルNi金網(リサイクル品2枚 A: 負極 B: 正極)をパラジウムメッキ浴の500 mLビーカー内壁に対面になる様に固定し, 引き出し線2本は洗濯バサミで外側に固定しておく. → そのメッキ浴の500 mLビーカーにあらかじめ水200 mLを注ぎこんでおく.
2. 別の100 mLビーカーに調製済みの塩化パラジウム塩酸溶液100 mL ( $\text{PdCl}_2$  0.16 g, 濃塩酸5.6 mLを含んでいる)を静かに加える. さらにその100 mLビーカーを使って, 水を加えて全体量を450 mLとする.
3. 無電解メッキが始まるが, メッキ液が透明になるまでガラス棒で10分以上かくはんし続ける.
4. ニッケル金網を取り出して水でよく洗浄する.
5. 電解質膜(セルローズ膜 あらかじめ水で濡らして2/3ほど内側をひっくり返しておく)の内部にニッケル金網(A: 負極)を挿入し, プラスチック容器(ペット)の上に置く.
6. 電解質膜に挿入したニッケル金網(A: 負極)の上にニッケル金網(B: 正極)を重ね合わせる. → 引き出し線の向きに注意
7. 両極の金網の引き出し部分に, みのむしリード線を接続し, ソーラー用モータ(プロペラ付)を回路に組み込む. → モータは試験管立てに横にしてガムテープで固定する.
8. 2.0 mol/L水酸化カリウム KOH水溶液10 mLを試験管にとり, そのうち2 mLをピペットを使い静かに最下層の金網(A: 負極)の電解質膜内部に注ぎ込む.
9. さらに金網(A: 負極)電解質膜内部に, 別のピペットを使い, ドリンク(グルコース入り)1 mLを加える.

「補足・注意事項」

1. モーターが駆動しない場合は、水酸化カリウム KOH水溶液やドリンクを追加する。それでも、動かない場合は、電池セルの上からお湯(50 °C程度)を10 mL注ぎ込んで反応速度を上げる。 → 隣の班の電池と直列につないでもよい
2. 実験終了後、電極用金網は洗浄乾燥する。

「演習」

1. 図を参考に、各ニッケル金網上での反応と全体の反応を化学反応式で表しなさい。ただし、図の回路では、グルコース $C_6H_{12}O_6$ 、グルコン酸 $C_6H_{12}O_7$ 、電子 $e^-$ の移動は2 molで表現されている。



A負極：

B正極：

全 体：

2. 上の反応式において、酸化剤と還元剤はどれか、物質名称と化学式を書きなさい。

酸化剤：

還元剤：

3. 塩化パラジウムの役割は何か？

4. 2.0 mol/L水酸化カリウム KOH水溶液5 mLに含まれる水酸化カリウムの質量を答えなさい。

5. この燃料電池の特徴を述べなさい。

- ①
- ②
- ③
- ④

( )年( )組( )番 氏名( )

## <実験パターン②>

「実験テーマ」 グルコース形燃料電池(チューブ式供給モデル)を作る

「キーワード」酸化還元反応 燃料電池 触媒 環境 エネルギー

「準備」電解質膜(セルロースチューブ膜) 点滴セット2個 スタンド(クランプ2本)

洗濯ばさみ3個 グルコース燃料40 mL(KOH4.4 g+Glu 1.44 g) ソーラー用モータ(プロペラ付)

パラジウムメッキ液100 mL( $\text{PdCl}_2$  0.16 g, 濃塩酸5.6 mLを含む) 純水(追加用 約350 mL)

ガムテープ リード線2本 ニッケルNi金網 ガラス棒

「実験操作」\*\*\*\*\*

### 【パラジウム Pd 触媒メッキ】

1. ニッケルNi金網2枚(A:負極 B:正極)をパラジウムメッキ浴の500 mLビーカー内壁に対面になる様に固定し,引き出し線2本はそれぞれ洗濯バサミで外側に固定しておく. → その後,そのメッキ浴の500 mLビーカーに水200 mLを注ぎこんでおく.
2. 別の100 mLビーカーに調製済「塩化パラジウム塩酸溶液100 mL( $\text{PdCl}_2$  0.16 g, 濃塩酸5.6 mLを含んでいる)を静かに加える. さらにその100 mLビーカーを使って,水を追加していき全体量を450 mLとする. → 無電解メッキが始まるが,メッキ液がほぼ透明になるまでガラス棒で10分以上かくはんし続ける.

### 【メッキ作業中に同時進行で済ませておく】

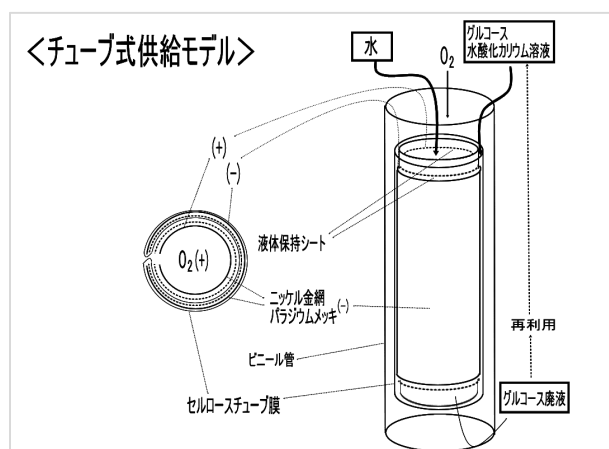
3. 電解質膜(セルロースチューブ膜)をあらかじめ200 mLビーカーの水に浸けておく. → 柔らかくなったなら,1/2ほど内側をひっくり返して使う.
4. スタンド上部に2つの点滴セット(AとB)を引っかける.安全のため,点滴管はロックし,誘導管は洗濯ばさみで上方に留めておく.

→ 確認する

5. 100 mLビーカーにグルコース燃料(40 mL)を取り,点滴セットAに入れる. また,別の適当なビーカーで点滴セットBに水約100 mLを入れる.
6. ソーラー用モータ(プロペラ付)を試験管立てにガムテープで軽く固定し,2本のリード線を接続しておく.

### 【燃料電池セル作成】

7. 水に浸けて柔らかくしておいた電解質膜(セルロースチューブ膜)にメッキ後のニッケル金網(A:負極)をていねいに挿入する. 引き出し線は,切断しない様でいねいに扱い外に出す.



8. さらに、もう一枚のニッケル金網(B: 正極)をセルロースチューブ膜の上からA極にぴったり重ね合わせる。

9. ニッケル金網(B: 正極)を内側にして巻き、水でぬらして透明ビニールチューブに差し込む。  
→ 差し込む位置や引き出し線の扱いはサンプルを参考にする。

【装置組み立て燃料補給開始：サンプルを参考に】

10. 電池セルからの廃液の受けビーカー(500 mL: メッキ浴に使用したものでよい)を置き、ランプで電池セルを指定位置に固定する。

11. 電池セルのニッケル金網の引き出し線2本をリード線に接続する。

12. 点滴管Aの誘導管の先端を、セルロースチューブ膜内部の電極の上端に当たるところまで差し込み、そのまま洗濯ばさみで軽く固定する。

13. 点滴管Bの誘導管の先端を、のり巻き状のニッケル金網(B)の上端に触れる様にして、そのまま洗濯ばさみで軽く固定する。

14. 装置を確認したのち、それぞれの点滴管のロックを外し、ゆっくり(2秒間に1滴)滴下を開始する。

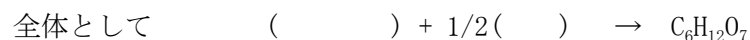
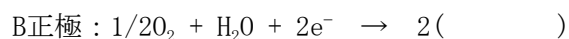
「補足・注意事項」

15. グルコース燃料液は強塩基なので取り扱いに注意する。特に、滴下開始後の電池セルの調整はピンセットで行うこと。

16. 実験終了後、電池セルは解体せず、そのままよく水洗いしておく。

「演習」

17. 図を参考に、各ニッケル金網上での反応と全体の反応を完成させなさい。ただし、図の回路では、グルコース $C_6H_{12}O_6$ 、グルコン酸 $C_6H_{12}O_7$ 、電子 $e^-$ の移動は2 molで表現されている。



18. 上の反応式において、酸化剤と還元剤はどれか、述べなさい。

酸化剤:

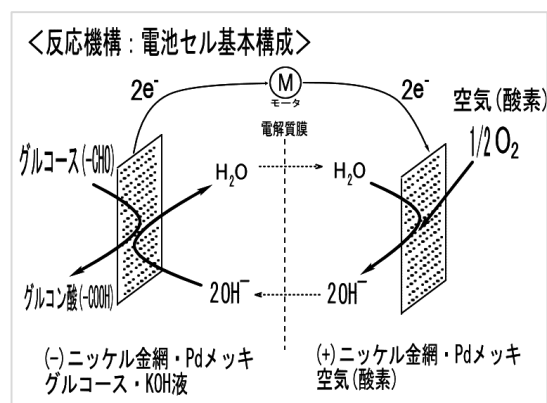
還元剤:

19. パラジウムでメッキした理由は何か?

20. 2.0 mol/L水酸化カリウム KOH水溶液40 mLに含まれる水酸化カリウムの質量を答えなさい。

21. この燃料電池の特徴を述べなさい。

( )年( )組( )番 氏名( )



### <実験パターン③>

「実験テーマ」

- ・ グルコース形燃料電池(チューブ式供給モデル)の電池性能を確認する
- ・ パラジウムメッキ済みの電池セルの内部抵抗を計測する

「キーワード」 酸化還元反応 燃料電池 触媒 環境 エネルギー

「準備」 電解質膜(セルロースチューブ膜) 点滴セット2個 スタンド 洗濯ばさみ3個  
グルコース燃料40 mL(KOH 4.4g+Glu 1.44g) ソーラー用モータ(プロペラ付) ガムテープ  
リード線4本 ニッケルNi金網(リサイクル品2枚) テスター 抵抗

「実験操作」 \* \* \* \* \*

#### 【事前準備】

1. 電解質膜(セルロースチューブ膜)をあらかじめ200 mLビーカーの水に浸けておく。→ 軟らかくなったら、1/2ほど内側をひっくり返して使う。
2. スタンド上部に2つの点滴セット(AとB)を引っかける。安全のため、点滴管はロックし、誘導管は洗濯ばさみで上方に留めておく。→確認する
3. 100 mLビーカーにグルコース燃料(40 mL)を取り、点滴セットAに入れる。また、別の適当なビーカーで点滴セットBに水約100 mL入れる。
4. ソーラー用モータ(プロペラ付)を試験管立てにガムテープで軽く固定し、2本のリード線を接続しておく。

#### 【燃料電池セル作成】

5. メッキ後のニッケル金網(A:負極)を、水に浸けて軟らかくしておいた電解質膜(セルロースチューブ膜)の中央部分にまで、ていねいに挿入する。引き出し線は、切断しない様でいねいに扱い外に出す。
6. さらに、もう一枚のニッケル金網(B:正極)をセルロースチューブ膜の上から直接A極にぴったり重ね合わせる様に置く。
7. 電池セル全体をニッケル金網(B:正極)を内側にして巻き、水でぬらして透明ビニールチューブに差し込む。上端3センチ程度は外に出しておく。→ 差し込む位置や引き出し線の扱いは見本を参考にする。

#### 【装置組み立て燃料補給開始：サンプルを参考に】

8. 電池セルからの廃液の受けビーカー(500 mL:メッキ浴に使用したものでよい)を置き、クランプで電池セルを指定位置に固定する。
9. 電池セルのニッケル金網の引き出し線2本をリード線に接続する。
10. 点滴管Aの誘導管の先端をセルロースチューブ膜内部の電極の上端に当たるところまで差し込み、そのまま洗濯ばさみで軽く固定する。
11. 点滴管Bの誘導管の先端をのり巻き状のニッケル金網(B)の上端に触れる様にして、そのまま



洗濯ばさみで軽く固定する。

12. 装置を確認したのち、それぞれの点滴管のロックを外し、ともに2秒間に1滴の速度を目標に滴下を開始する。

13. ソーラーモーターの駆動を確認する。

【電圧測定】

14. モーターが安定作動したことを確認後、モーターをはずし、すぐにテスターを組み入れ燃料電池の開放電圧 $E$  [V] を計測する。→ 数値が安定したところで計測

15. そのままテスターの両端子に指定の負荷抵抗(リード線2本追加)を接続し、電圧計の数値(抵抗の端子電圧 $V$  [V])を計測する。

「補足・注意事項」

16. 操作14-15の測定は数回行う。

17. グルコース燃料液は強塩基性なので取り扱いに注意する。特に、滴下開始後の電池セルの調整はピンセットで行うこと。

18. 実験終了後、電池セルは解体せず、そのままよく水洗いしておく。

「演習」

19. 開放電圧と端子電圧を計測する際の回路図を描きなさい。

①開放電圧

②端子電圧

20. 開放電圧 $E$ , 端子電圧 $V$ , 使用した負荷抵抗 $R$ から作成した燃料電池の内部抵抗 $r$ を算出する公式を求めなさい。

21. 測定回数(①~④)に応じ、表を完成させなさい。

	開放電圧 $E$ [V]	端子電圧 $V$ [V]	負荷抵抗 $R$ [ $\Omega$ ]	内部抵抗 $r$ [ $\Omega$ ]
①				
②				
③				
④				

22. 内部抵抗の大小は電池としての性能にどの様に関わるか説明しなさい。

( )年( )組( )番 氏名( )

実践の様子を図2-27～図2-30に示す。



図2-27 内部抵抗計測実験も含めてのークラス準備セット 図2-28 実験の概要解説

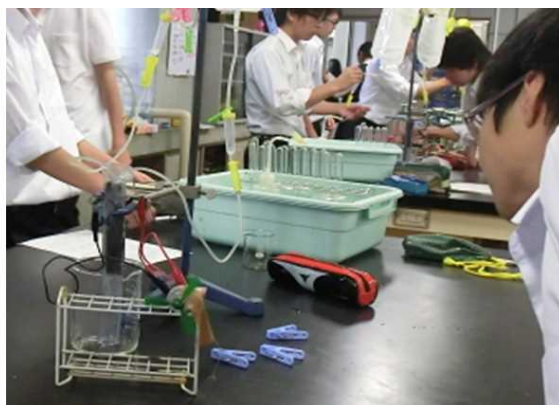
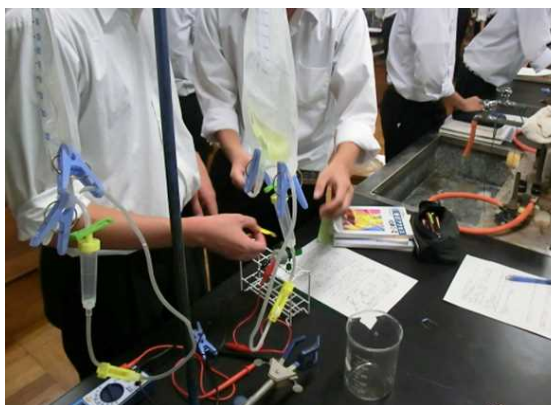


図2-29 誘導管の電池セルへの誘導

図2-30 ソーラーモーターの駆動確認

## 第2章の参考文献

- 1) 水素・燃料電池ハンドブック，オーム社，73(2006)
- 2) 谷川直也，グルコース・メタノールを用いた簡単な燃料電池，化学と教育，48(8)，542-543(2000)
- 3) 野曾原友行，高効率・簡易燃料電池の開発，東レ理科教育賞(2006)
- 4) 工業的にはすでに管状中空部から酸素を供給する燃料電池スタック(インターコネクタ)が実用化されている
- 5) 羽木秀樹，高電流効率のパラジウムメッキ処理法の開発，福井工業大学研究紀要，第一部33，151-158(2003)
- 6) 貴金属の価格は変動し易い．2013年度は5g単位で18,000円であった．
- 7) 佐藤琢夫(盛岡北高教諭)は，水素燃料形での実践報告で200メッシュのニッケル金網に12 mg/cm<sup>2</sup>を使用し、無負荷で0.8Vが得られたとしている．

## Ⅲ. おわりに

平成25年度～平成26年度 科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究)を受けて研究成果が大いにあがったことを，ここに記して謝意を表す．同時に本研究の遂行には，連携研究者，研究協力者や学部生など多くの人々の協力を得たことも，ここに記して感謝致します．

## 謝辞

本研究はJSPS科研費 25560068の助成を受けたものである．