

中等教育における実験教材用グルコース燃料電池の開発

Development of glucose fuel cells for experimental teaching materials in secondary education

鈴木 崇広
Takahiro Suzuki

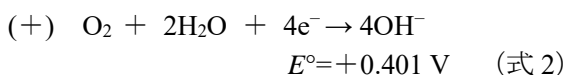
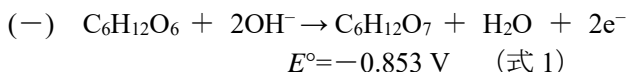
大妻女子大学人間生活文化研究所, 大妻嵐山中学校・高等学校
Institute of Human Culture Studies, Otsuma Women's University,
Otsuma Ranzan Junior and Senior High School

キーワード: 化学, 高等学校・中学校, 酸化・還元, 燃料電池
Key words: Chemistry, High School/Junior High School, Oxidation/Reduction, Fuel cell

1. 研究目的

高等学校「化学」では, 電気エネルギーを取り出す電池の仕組みを酸化還元反応と関連付けて学習する. 高等学校学習指導要領解説理科編理数編には, 電池に関する生徒実験の例として, 鉛蓄電池や燃料電池の作製が挙げられている¹⁾.

グルコース燃料電池は, バイオ燃料電池の一つであり, 負極でグルコースが酸化され, 正極で酸素が還元される(式1, 2).



グルコースは, デンプンやセルロースなどの多糖類の分解によって得られ, 自然界に最も豊富に存在する単糖類であり, 揮発性が低く, 毒性がなく, 血液中に豊富に存在するなど, 生体適合性も高い. エタノールやメタノールよりも安価で, 非腐食性であり, 環境にも優しいバイオ燃料である. また, 水素と比較して爆発の危険がなく, 実験教材として用いる際にも安全性が高く, 取り扱いが容易である.

2022年, 米マサチューセッツ工科大学と独ミュンヘン工科大学の研究チームが体内のグルコースを直接電気に変換できる埋め込み式グルコース燃料電池を開発した²⁾. 現在, グルコース燃料電池は医療用インプラントの動力源への期待が高まるなど, 工業的に注目されている. 一方で, 申請者が調べた範囲では, 教材用グルコース燃料電池に関する先行研究は2件のみであり, 2011年にJun Geら

が電極にカーボンナノチューブとグルコースオキシダーゼ酵素をコーティングしたろ紙を用いる方法を報告しているが, 大学1年生を対象とした実験であり, 電池性能の測定まで行うと4時間を要する³⁾. 2015年に山田が, ニッケル金網表面にパラジウムの電解めっきを施し, 電極を作製した電池2枚の間にセロハン膜を挟み, 筒状に丸めた電池を作製する. 電解質水溶液の枯渇による電力低下とグルコースの酸化によって生じるグルコン酸の低下による内部抵抗の上昇を防ぐために, 電解質水溶液を点滴バッグから滴下する方法を報告した⁴⁾. しかし, パラジウム触媒層の形成に電解めっきを用いているため, パラジウムが剥離しやすいという問題があった.

そこで本研究では, 生徒自身が授業時間内にグルコース燃料電池を作製でき, めっきの原理やグルコースの還元性についても学ぶことができる実験教材を開発し, 普及させることを目的とした.

2. 研究実施内容⁵⁾

2.1 ニッケル金網の準備

図1に示すように長さ7.5 cm, 幅10.0 cmのニッケル金網(200メッシュ, 真鍋工業製)を2枚用意し, 長さ7.0 cmの位置にリード線を接続するための9.5 cmの切り込みを入れた. ニッケル金網を4.0 mol/L塩酸に10分間浸漬して表面の酸化皮膜を除去した後, 純水で洗浄した. 準備や実験中に指紋や皮脂がニッケル金網に付着するとパラジウムが不均一に析出する原因となるため, ニッケル金網に直接触れないよう, 手袋を使用した.

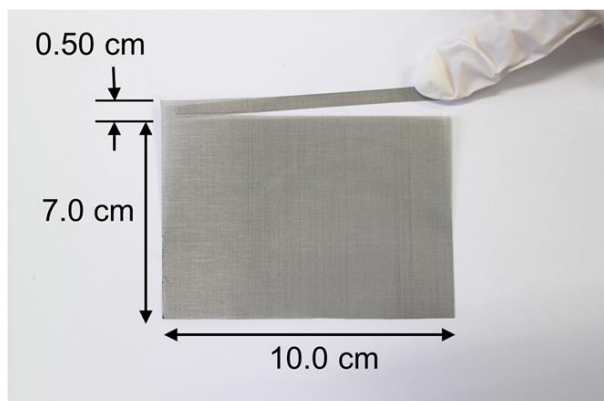


図1. ニッケル金網

2. 2 パラジウムめっき液の調製

塩化パラジウム 0.106 g (6.0×10^{-4} mol) を 5.0 mL 濃塩酸に溶解した。次に、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 0.173 g (6.0×10^{-4} mol) を加え、純水で 300 mL とした。

2. 3 電解質水溶液の調製

水酸化カリウム 2.24 g (0.040 mol) を純水に溶解し、グルコース 1.80 g (0.010 mol) を加え、純水を加えて全量を 20 mL とした。

2. 4 ニッケル金網へのパラジウム触媒層の形成

2.0×10^{-3} mol/L の SDS を含む 2.0×10^{-3} mol/L 塩化パラジウム水溶液 300 mL に 2 枚のニッケル金網を入れ、20°Cにおいて溶液をマグネチックスターラーで攪拌した。10分後、ニッケル金網をめっき液から取り出し、純水で洗浄した。

2. 5 グルコース燃料電池の組み立てと動作

プラスチック容器 (12.5 cm × 8.0 cm × 4.0 cm) に、0.50 mol/L グルコースを含む水酸化カリウム溶液 20 mL、パラジウム触媒付きニッケル金網、水で湿らせたセロハン膜 (17 cm × 17 cm)、パラジウム触媒付きニッケル金網の順で配置して電池を作製した (図2)。これにプロペラを取り付けたソーラーモーターを接続し、電池の動作を確認した。正極は、水でわずかに濡れている必要があり、モーターが動作しない場合は、陽極に少量の純水を注いだ。

電気化学的な測定には、ポテンショスタット/ガルバスタット HA-151B (北斗電工)、関数発生器 HB-111A (北斗電工)、Ag/AgCl 電極 (内部溶液: 飽和 KCl 水溶液) を用いた。

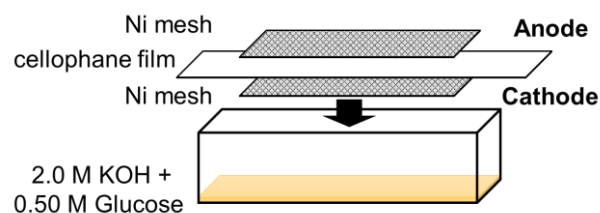


図2. グルコース燃料電池の構成

3. 結果と考察

3つのグループによって作製された3つの電池は、モーターに33分間、110分間、および362分間電力を供給した (平均168分間、標準偏差140分間)。性能にばらつきがあったが、授業時間中に十分に作動の確認が可能である。なお、異なる学生グループが10個のセルを作製した場合、モーターは平均124分間作動し、標準偏差は45分であった (図3)。

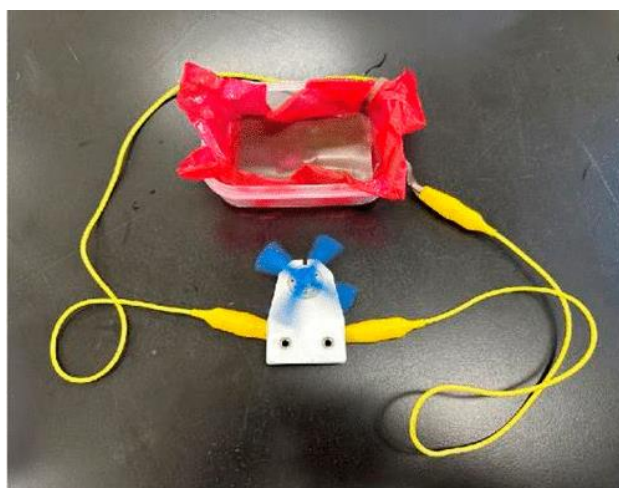


図3. 作製したグルコース燃料電池をソーラーモーター (電圧 0.2~3 V, 電流 10~15 mA) を用いて動作確認

図4に SDS の有無による電池性能を示す。めっき液に SDS を添加することにより電力密度の最高値の平均が 1.6 倍に向上した。

作製したパラジウム触媒層を卓上顕微鏡 Miniscope TM4000PlusII (日立ハイテック) を用いて観察したところ、SDS ありの場合はパラジウムが均一にめっきされているが、SDS を添加しない場合は、めっき表面にひび割れや剥離が見られた (図5)。

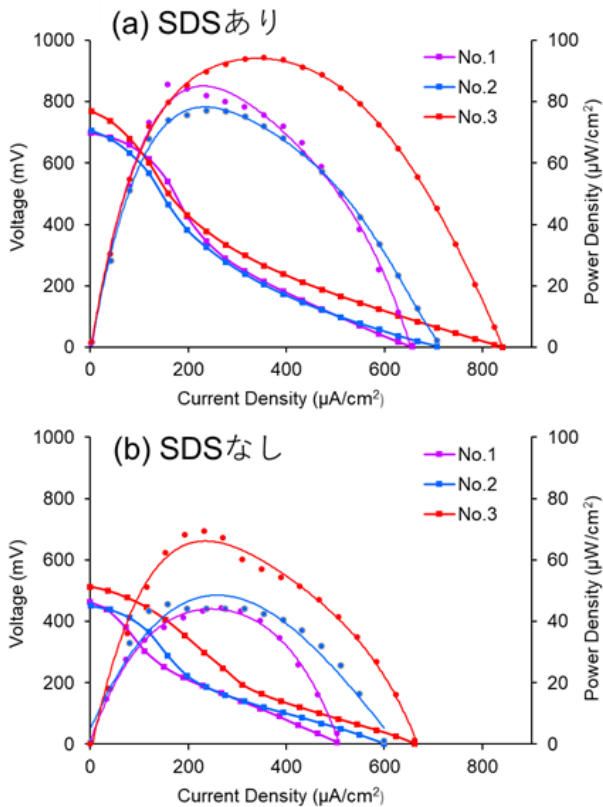


図4. 電池性能 (a)SDSあり, (b)SDSなし

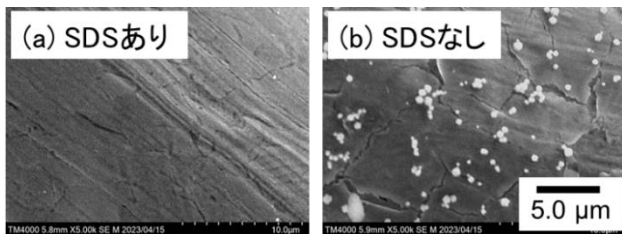


図5. パラジウム触媒層の電子顕微鏡写真 (5000倍)

この原因を明らかにするために、パラジウムめっき液のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うと、SDSの濃度が増すごとに、めっき反応の電流値が小さくなった(図6)。これは図7に示すように、ニッケル金網上にSDS層が形成され、パラジウムイオンが近づきにくくなり、めっきの反応速度が小さくなったためである。これにより、ゆっくりと均一な剥離しにくいパラジウム触媒が形成されたことで、電力密度が上昇したと考えられる。これまでに、銅板へのスズまたは亜鉛めっきにおいてSDSを添加する研究^{5,6)}は存在するが、ニッケル金網へのパラジウムめっきにSDSを添加する報告は、筆者が調べ

た限りでは見当たらなかった。パラジウムめっき液にSDSを添加することで、均一で剥離しにくい触媒層を形成し、電流密度を向上させることができた。

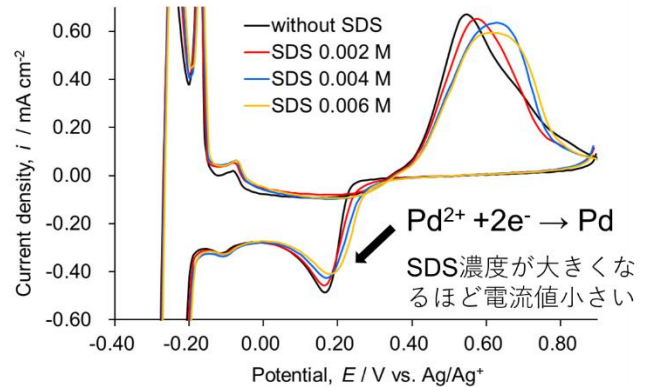


図6. CV測定 (対極: Pt, 掃引速度: 10 mV/sec)

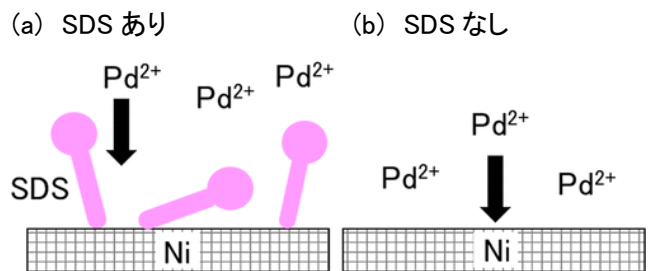


図7. 反応のモデル

4. まとめと今後の課題

グルコース燃料電池に関する実験はこれまでも報告されているが、電池の作製に時間がかかるため高校の授業で実施することは困難であった。本研究では、パラジウムを触媒として使用し、約30分で作製できる電池を開発した。さらに、パラジウムめっき液にSDSを添加することにより、パラジウムの析出速度が低下した。形成された触媒層は剥がれにくくなり、電池の性能が向上した。

この実験を通じて、生徒は金属の無電解めっきの仕組みやグルコースの還元性、グルコース燃料電池の構造などを学ぶことができる。本研究のグルコース燃料電池の簡潔かつ簡単な製造方法は、高校生の興味・関心を高め、電池の性能を向上させる方法を考える探究的な学習のテーマとしても扱うことができる。

5. この助成による発表論文等

①雑誌論文

[1] Takahiro Suzuki, Misaki Fujino, and Yoji Yamada, Formation of a Palladium Catalyst Layer Using an Anionic Surfactant and Subsequent Fabrication of a Glucose Fuel Cell, *Journal of Chemical Education* (査読あり) **100**, **2023**, 4780-4785.

②学会発表

[1] 鈴木崇広, 陰イオン界面活性剤を用いたパラジウム触媒層の形成とグルコース形燃料電池の作製, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月 20 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市).

③社会貢献活動

[1] 大阪教育大学理科教員研修講師, 2023 年 12 月 2 日, 大阪教育大学教育イノベーションデザインセンター (大阪府・柏原市).

6. 参考文献

- 1) 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, **2019**, p.104.
- 2) Philipp Simons *et al.*, *Adv. Mater* **2022**, *34*, 2109075.
- 3) Jun Ge *et al.*, *J.Chem.Educ.* **2011**, *88*,1283.
- 4) 芦田実, 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, **2015**, pp.19-39.
- 5) Takahiro Suzuki, Masayuki Inoue, *J.Chem.Educ.* **2021**, *98*, 346.
- 6) Yuka Kishi, Takahiro Suzuki, *J.Chem.Educ.* **2022**, *99*, 3332.

7. 謝辞

本研究は大妻女子大学人間生活文化研究所の研究助成 (R2302) を受けたものです。また (株) 日立ハイテク様には, 卓上顕微鏡 Miniscope TM4000PlusII を貸与いただきました。感謝申し上げます。