

K2-11

バッチ型アスコルビン酸燃料電池の出力向上

Study on batch type ascorbic acid fuel cell

○古郡亮太<sup>1</sup>, 田中勝之<sup>2</sup>, 田中誠<sup>2</sup>

\*Ryota Furugori<sup>1</sup>, Katsuyuki Tanaka<sup>2</sup>, Makoto Tanaka<sup>2</sup>

Abstract: Ascorbic acid fuel cell can generate electricity without anode catalyst. However, electric output of ascorbic acid fuel cell was small compared with that of using catalyst. In this study, we proposed two plan of increasing electric output on ascorbic acid fuel cell. One is chemical methods by using metal ions and chelating agent that promote oxidation of ascorbic acid. Another is mechanical method by vibration that removes reaction products of fuel. Both the chemical methods and mechanical method, electric output of batch type ascorbic acid fuel cell was increased about 30%.

1. はじめに

燃料電池において、化学反応促進に使用される白金触媒が、電池コストを高める原因の一つとなっている。これに対し、藤原等によって開発されたアスコルビン酸燃料電池は、燃料極の触媒を使用せずに発電が可能となった<sup>[1]</sup>。

我々は、燃料極触媒を使用しないバッチ型アスコルビン酸燃料電池を作製し、出力測定を行ったが、メタノールやエタノール等比較的低分子量のアルコール燃料と比較し、出力での優位性が特には見られなかった。このためアスコルビン酸燃料電池の出力向上策として、酸化反応促進を狙った金属イオン添加等に関する化学的方法と、反応面付近の高分子生成物の除去に関する機械的方法(振動)を試みたので報告する。

2. アスコルビン酸燃料電池の発電原理

Figure 1 にアスコルビン酸を燃料に用いた際の発電原理図を示す。アスコルビン酸水溶液は、自ら酸化反応を起すことができるため、燃料極側に白金触媒不使用の状態でも発電することができる。また、アスコルビン酸はビタミンCと呼ばれ、その反応生成物も含め人体に無害で、安価で安全な燃料電池を製作することができる。

燃料極において、アスコルビン酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)を水溶液にすることで水素イオン(H<sup>+</sup>)と電子(e<sup>-</sup>)を放出し、デヒドロアスコルビン酸(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)となる。酸化反応で生じた水素イオンは電解質膜を通過し、電子は電解質膜が絶縁体のため通れないので外部回路を通る。空気極では、電解質膜を通過した水素イオンと外部回路を通った電子が空気中の酸素と反応し、水を生成する。

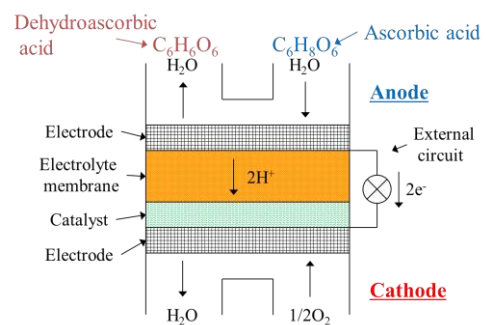


Figure1. Principal of ascorbic acid fuel cell

3. 実験装置及び方法

実験に使用した燃料電池の外形寸法は、縦横 80mm, 厚さ 25mm, 反応面積は 40×40mm である。実験時、電子負荷装置を用い負荷抵抗を繋いだ時の電圧と電流を測定し、その積から電力を求めた。

4. 実験結果及び考察

4-1. 化学的方法による出力向上

Figure 2 は、アスコルビン酸燃料電池の出力特性(電力-電流)を示した。この図では、エタノール燃料との出力比較、およびアスコルビン酸については白金触媒の有無による出力比較を行っている。この実験では、負荷抵抗を 100~10Ω 間で 10Ω 刻み、10~0Ω 間で 0.5Ω 刻みで順に変化させた直後に値を読み取った。

液体燃料として比較的多く用いられているエタノール燃料の出力は、触媒使用時のアスコルビン酸燃料と同程度であることが分かる。またアスコルビン酸燃料では、触媒を用いない場合、使用時出力の約 2/3 に留まっている。この出力差を減少させるためには、燃料極側での酸化反応を活発にする方策が必要である。

1 : 日大理工・院 (前)・精機 2 : 日大理工・教員・精機

銅イオンはイオン化傾向が小さく、アスコルビン酸の酸化を促進させる働きがある。また、キレート剤は反応の終わった銅イオンと錯イオンを形成し、捕捉する働きがあるので、銅イオンが電解質膜に付着するのを防ぐことができる。Figure 3 は、銅イオンとキレート剤をアスコルビン酸燃料電池に挿入した実験結果を示した。銅イオンを酸化促進剤として使用することで、出力が約 30% 向上した。これより、触媒使用時の出力に近づき、銅イオンの効果を確認することができた。

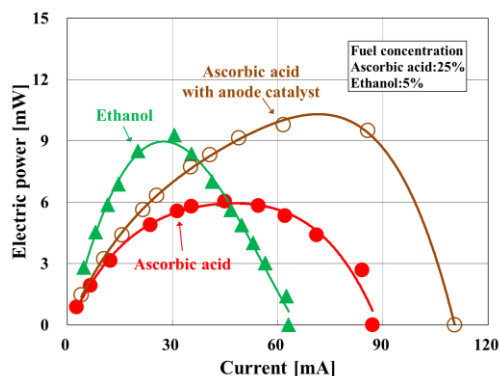


Figure 2. Electric power of ascorbic acid fuel cell

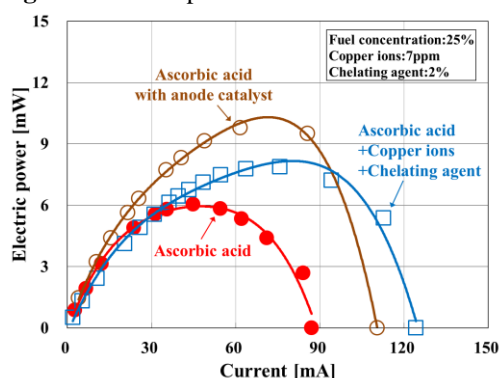


Figure 3. Repetition experiments for ascorbic acid fuel cell with copper ions and chelating agent

#### 4-2. 機械的方法による出力向上

Figure 4 は、アスコルビン酸燃料電池出力の時間経過を、燃料濃度をパラメータとして示した。なお実験は、負荷抵抗を固定し、発電開始 10 分後から測定を行った。全ての濃度において時間経過に伴い、出力は低下している。なお、燃料を常時反応面に流し続けるフロー型による実験では、出力の顕著な低下は認められなかった。このため、バッチ型燃料電池では、酸化反応による反応生成物( $C_6H_6O_6$ )が反応面に滞留することで、新しい燃料( $C_6H_8O_6$ )が反応面に供給されにくく、時間経過に伴い出力が低下したと考えた。また、高濃度燃料に伴い出力低下が顕著である。これは、濃度増加に伴う燃料分子数増加が、反応生成物増加の原因と考えた。上述した現象を概略図として Figure 4 内に示す。

反応面に滞留する反応生成物の除去方法として、燃料電池への外部振動を考えた。Figure 5 は、外部から振動(100Hz)を与えた際の出力時間経過を示した。図より、振動を与えることによって実験開始 2 時間後では、出力が約 30% 向上することを確認できた。加振により新しい燃料と反応生成物の入れ替えが生じたものと考えている。

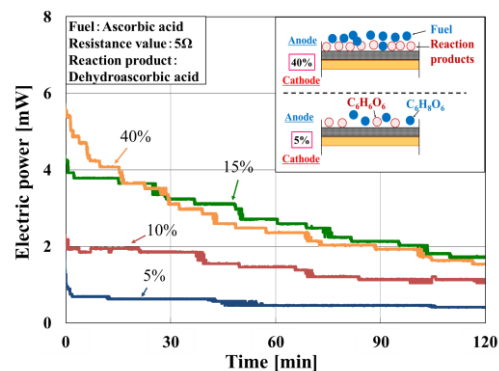


Figure 4. Time dependence of electric power at different concentration

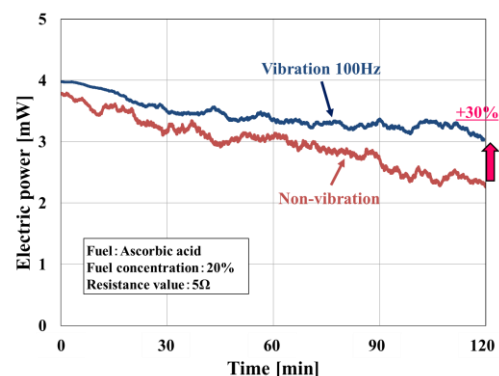


Figure 5. The relationship between electric power and vibration

#### 5. 結論

触媒を使用しないアスコルビン酸燃料電池の出力向上実験で以下のことが明らかとなった。

- ・アスコルビン酸燃料の酸化促進剤として銅イオンの効果を確認し、約 30% 出力向上した結果、白金触媒使用時に近い出力を得ることができた。
- ・バッチ型燃料電池における出力の時間経過から、推測された反応面上の反応生成物を、外部加振により除去することで 30% の出力向上が確認された。

#### 6. 参考文献

- [1] N.Fujiwara, S.Yamazaki, Z.Siroma, T.Ioroi, K.Yasuda, "Direct oxidation of L-ascorbic acid on a carbon black electrode in acidic media and polymer electrolyte fuel cells", *Electrochem. Commun.* 8, pp720-724, 2006.