

## 最優秀賞（高等学校 共同研究の部）



### 炭素電極電池の可能性を探る

～ 燃料電池から新しい電池「酸塩基電池」の発見へ～

#### 福島県立相馬高等学校

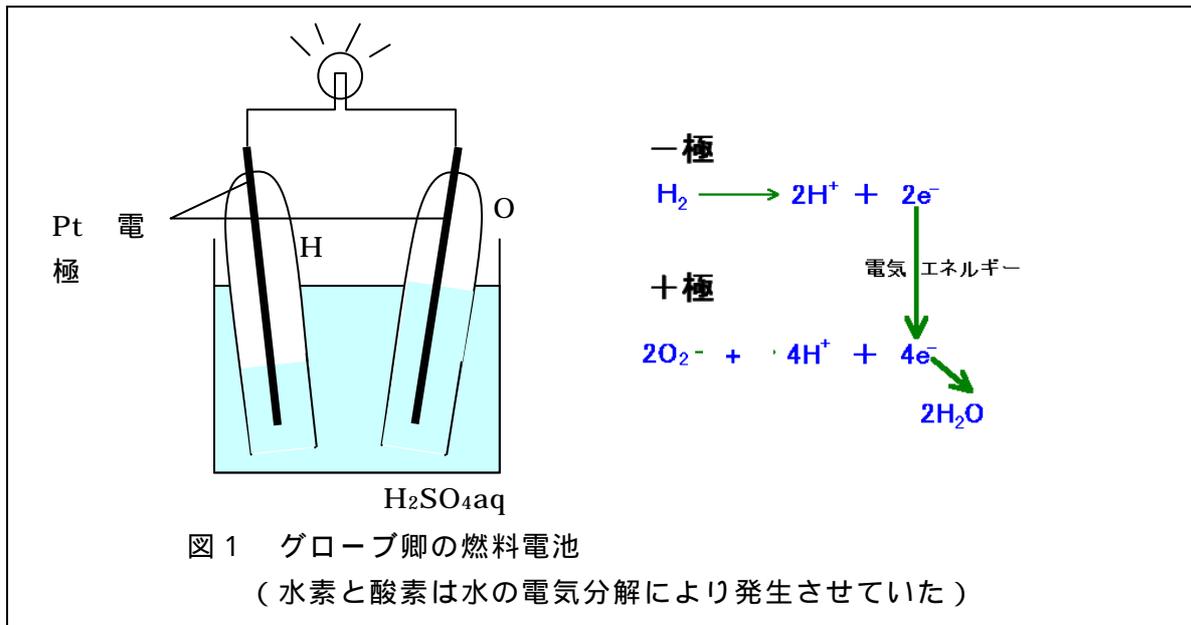
3年 佐藤一史 只野広樹 佐藤大樹 今野智一

#### 1．はじめに

近年、エネルギー資源の枯渇、化石燃料の多用による二酸化炭素排出量の増加やそれを原因とする地球温暖化など、世界的な規模でエネルギーに関わる問題が大きく取り上げられている。そのような中で、新しいエネルギー供給装置である燃料電池が注目されている。燃料電池は水素と酸素を燃料として電気エネルギーを取り出す装置で、排出されるものは水のみである。また、熱など余分に排出されるエネルギー分が少なく、エネルギー効率が非常に高いことも大きな利点と言われている。一方で、燃料電池は実用化するにはまだ値段が高いという欠点がある。この原因の1つに、電極として白金やパラジウムといった高価な金属を使用している点が挙げられる。我々は、この電池について高校生でも何かできないかと考え、基礎的な燃料電池について研究を行うことにした。しかし、当初は、燃料電池の何を研究するのか、具体的なテーマを見つけることができずにいた。そこで、「観察」を重視し、何か不思議な現象はないか調べることから研究を開始した。観察の過程で、燃料電池の欠点である電極について興味を持ち、より安価な炭素電極について研究を行うことにした。研究を進めるうちに、燃料電池とは全く離れてしまったが、これまで報告例のなかった新しい電池にたどりついた。

#### 2．炭素棒を使用した燃料電池の概要調査

燃料電池は水素と酸素を燃料として放電する電池であり、19世紀にグローブ卿によって発明された（資料1）。このグローブ卿の燃料電池は、電解質に硫酸を用い、白金を電極として電気分解で水素と酸素を発生させると、この装置そのものが放電し、電池になるというものだった（図1）。



このように、電気分解で水素と酸素を発生させ、これを燃料電池にするというシステムは炭素棒を電極にした方法も知られている(資料2)。調査を進めると、このような簡易燃料電池については、電極、水溶液、水素と酸素の供給方法について、いくつかのタイプに分類できることがわかった。

電極：白金、パラジウム、炭素

水溶液：塩化ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの電解質水溶液

水素と酸素の供給方法：電気分解でその場で発生させる方法、外部から供給する方法

そこで、まず、これらの条件の違いによりどのような違いが生じるか調査することから研究を開始した。

**実験** 条件の違いによる放電状況の観察

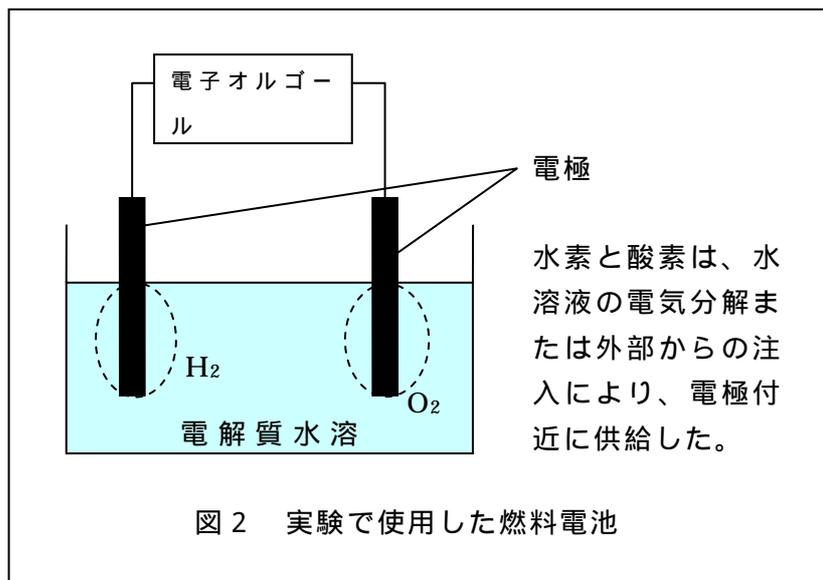
図2のような装置を組んだ。上記のように、電極、水溶液、燃料の供給方法を変えて放電が起こるかどうかが調査した。条件は次の通りである。

電極：炭素棒(Fの鉛筆の芯)、パラジウム電極(資料3に従い作成したもの)

水溶液：塩化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液(各5%)

供給方法：電気分解による発生、ポンペからの供給

放電の有無は、電子オルゴールを使用し、音が聞こえる場合は放電したとみなした。結果をまとめたものを表1に示す。



## 結果と考察

～ 研究テーマの設定～

実験の結果から、パラジウムを電極とした場合には全て放電が起こったのに対し、炭素を電極とした場合には電気分解したときのみ放電することがわかった。炭素棒を使用すると、外部から水素と酸素を供給しても放電はしない。また、電解液の違いによる大きな違い

は観察されなかった。我々は、高価なパラジウムよりも、安価な炭素を用いた電池の方がより研究の価値があると考えた。また、炭素電極の燃料電池を深く知るには、ここで得られた違い、すなわち、「炭素電極を使用すると、電気分解後は放電するが、燃料の外部供給では放電しない」という現象について、その原因を追求することが大切だと考え、これを研究テーマとした。

### 3 . 放電の仕組みの調査

我々は、「炭素電極を使用した場合には、電気分解を行った電極のみ放電するのだから、電気分解前後で電極に何らかの変化があるのではないかと仮説を立てた。そこで、電極を様々な視点から調査することにした。

#### 3 - 1 電子顕微鏡による視覚的な調査

まず、見た目で何か変化がないか、電気分解していない通常の炭素棒と電気分解後の炭素棒について、電子顕微鏡で調べることにした。その結果を図3～5に示す。図3は電気分解前の炭素電極、図4、5はそれぞれ5Vで5分間電気分解後の陽極、陰極である。

表1 実験1の結果

電極	パラジウム					
気体注入方法	電気分解			外部から注入		
電解質	NaCl	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
電流発生						

電極	炭素棒					
気体注入方法	電気分解			外部から注入		
電解質	NaCl	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
電流発生				×	×	×

:電流が発生した    ×:電流が発生しなかった

図3 電気分解前の炭素電極

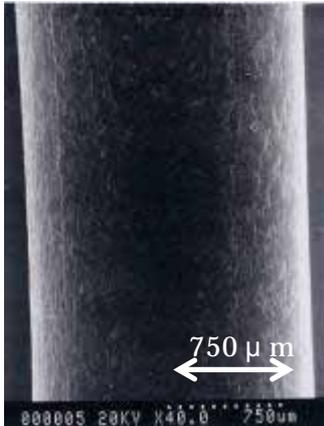


図4 電気分解後の陽極

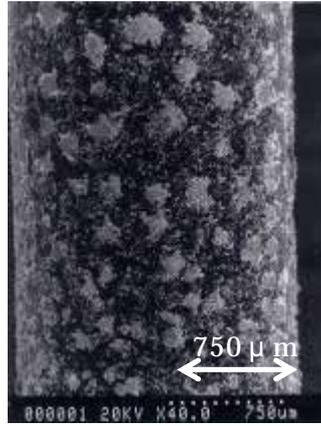
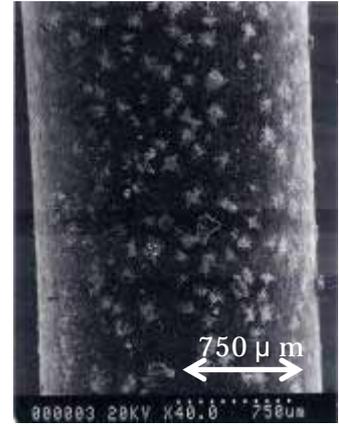


図5 電気分解後の陰極



電極についている白いものは電解質水溶液に使用した食塩であると思われる。この図から、陽極のほうが陰極よりも表面がざらざらしており、また、食塩も陽極のほうが多く付着していた。陽極では酸素が発生しており、酸素によって、電極の分解が起こっていることが示唆された。この結果からは、陽極側の方が大きな影響を与えていることが考えられた。

### 3 - 2 赤外吸収スペクトルによる炭素電極の測定

電気分解により化学的な変化が電極で起こっている可能性を考えた。例えば、炭素棒はグラファイトの構造が多いと思われるが、ここに電気分解で発生した水素や酸素が反応し、炭素 - 水素結合や炭素 - 酸素結合を持つような物質に変化するのではないか、といった可能性である。そこで、それを検出でき得る赤外吸収スペクトルを測定してみた。しかし、電気分解前後での変化は全く見られなかった。従って、化学的な変化は起こっていないと考えられた。

3 - 1, 3 - 2 より、視覚的には変化は見られるものの、物質としては変化がないことがわかった。このことから、先ほど立てた仮説は正しくないことが判明した。そこで、別なアプローチを考えることにした。別なアプローチとは、燃料電池のどのパーツが放電に影響しているのかを調査することである。ここでは、電気分解後のパーツを新品のパーツと交換して放電時の電気量がどのくらい変化するのが調べることにした。

### 3 - 3 パーツの交換

#### 実験

電気分解の条件：10%硫酸ナトリウム水溶液を100mL用い、炭素棒を電極とした燃料電池を作成した。これを、直流電源を用い、5V1Aで30秒間電気分解した。電極の表面にはそれぞれ水素、酸素が発生した。

電気量の算出：放電時の電流を直接電流計で測ろうとしたが、電流の値と電流計のレベルがうまく合わなかったので、抵抗値と電圧値から計算で求めた。抵抗は1000のものを用い、電圧の時間変化を、イーザーセンスを用いて測定した。算出した電流値と時間の

積から電気量を計算した。また、別な実験として、同じ電極を使用し何度か同じ実験を行い、この実験の再現性があるか確認した。その結果、繰り返し実験を行う毎に、放電の電気量が5%程度の割合で少しずつ増加する傾向が見られた。しかし、この程度の変化であれば、再現性はあると考え、この方法を採用した。

パーツ交換：上記の電気分解を行った後、陽極、陰極、電解液について、新品と交換し、放電させ、電気量を測定した。実験は次の通りである。

交換しない(基準とした)

陽極を交換した

陰極を交換した

電解液を交換した

陽極と電解液を交換した

陰極と電解液を交換した

陽極で発生した酸素を除くため、一旦取り出し減圧して、戻した。

陰極で発生した水素を除くため、一旦取り出し減圧して、戻した。

### 結果と考察

結果を表2に示す。

表2 電気分解後のパーツ交換による電気量の変化

番号	交換部位	平均電流 / $\mu A$	放電時間 / s	電気量 / $\mu F$	通常との割合 / %
1	交換なし	355	256	0.942	100
2	+ 極	50	76	0.039	4.2
3	- 極	45	22	0.010	1.1
4	電解液	421	202	0.881	94
5	+ 極と電解液	89	158	0.146	15
6	- 極と電解液	305	21	0.066	7.0
7	+ 極減圧	288	299	0.892	95
8	- 極減圧	166	290	0.499	53

この結果から次のことがわかった。

- 陽極でも陰極でも交換すると電気量が著しく低下する。従って、両極も重要な役割を果たしている。
- 電解液を交換しても、電気量はあまり変わらない。従って、電解液はそれほど重要ではない。
- 陽極でも陰極でも発生している気体を除いても、ある程度の電気量は流れる。

これらのうち、特に最後の結果は、我々にとっては衝撃的であった。この結果は、燃料であるはずの水素と酸素を除去しても電池として機能するということであり、そもそもこの電池は、燃料電池とは言えないのではないか、ということを示している。それでは、この場合、どのような仕組みで電流が発生しているのだろうか。さらに追求することにした。

#### 4. 放電の仕組みの解明と新たな電池への展開

振り出しに戻ってしまったので、我々は再度資料を見直してみることにした。すると、ある資料に、「このタイプの電池は、コンデンサ的働きもあるのではないか」という記載があった(資料4)。コンデンサと言え、通常の電池の充電とは違い、電気を電気のまま溜めておくことの出来る装置である。もしこの説が正しければ、一番初めの実験で電気分解をしたものが放電し、気体をただ注入しただけのものが放電しなかった理由も納得できる。しかし、資料にもコンデンサ説については仮説としてのみ記述されており、きちんとした証明がなされていなかった。従って、炭素電極電池は本当にコンデンサなのか否かを調査することにした。

実験としては、実際に、コンデンサに電気を貯め、放電の電圧の様子を観察し、これを、炭素棒を使用した燃料電池の場合と比較してみた。この結果、電圧の下がり方など、コンデンサと非常によく似た挙動であることがわかり、やはり資料通り、炭素棒燃料電池はコンデンサ的な働きをしていることがうかがえた。この結果は非常に残念であった。

しかし、何度か実験するうちに、我々は、非常に小さな現象ではあるが、明らかにコンデンサとは異なる挙動を発見した。それは、放電時の電圧の変化である。放電中に、一旦

回路を切断し、再度放電するという実験を行うと、コンデンサでは、電圧の変化は見られないのに対し、炭素棒の燃料電池では、遮断時に電圧がわずかに上昇した(図6の赤丸部分)。

このことから、炭素電極電池はコンデンサのように電気を溜めるだけでなく、少なくとも一部で発電行為もしているの

ではないか、と考えた。つまり、炭素電極電池には「電池部分」と「コンデンサ部分」の2つがあるのではないかと、いう考え方である。それでは、この電池としての発電機能はどこから生じるのであろうか。我々は、電極以外の部分についても、もう一度注目することにした。

電極以外の部分で一番に考えられるのは電解液であった。電解液として使用している硫酸ナトリウムは、電気分解するとき陽極側では酸素の他に硫酸を、陰極側では水素の他に水酸化ナトリウムを発生させる。この発生した硫酸・水酸化ナトリウムに何かがあるのではと考えた我々は、電解液を硫酸ナトリウムの代わりに硫酸と水酸化ナトリウムにして、実験を行った。

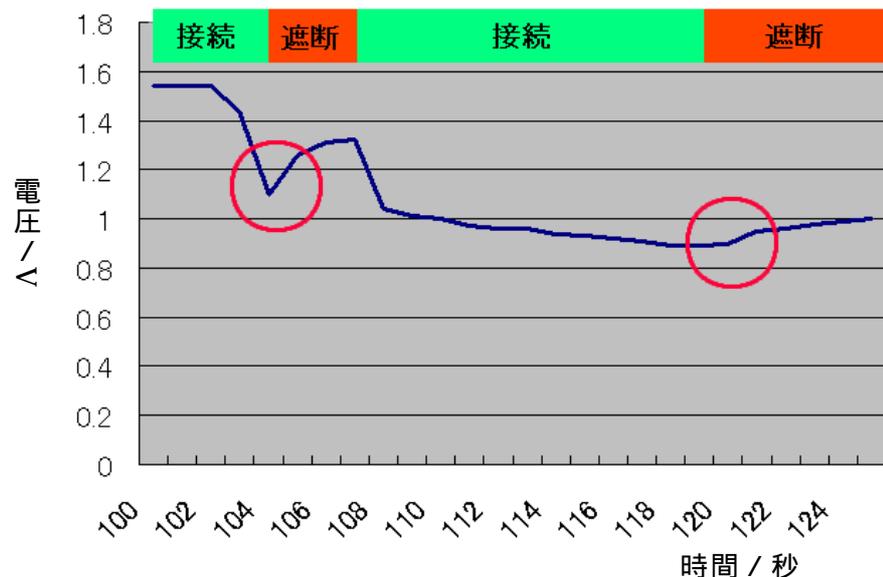


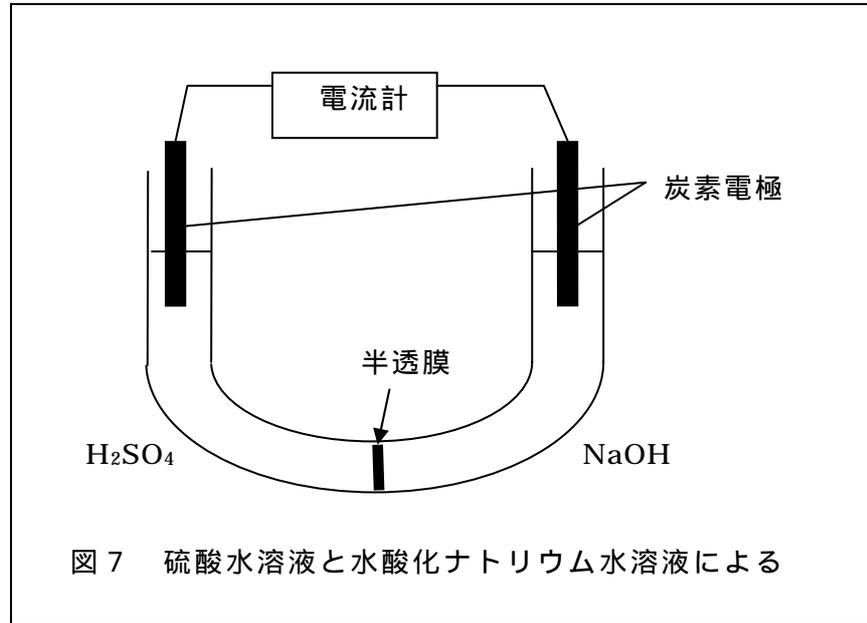
図6 回路接続、遮断を行ったときの電圧の変化

## 実験

0.5mol/Lの硫酸水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用意した。これを、図7のような半透膜で区切った容器（浸透圧の実験で使用するU字管）に入れた。各溶液に炭素電極（鉛筆の芯）を入れ、その間に電流計をつけて測定した。その結果、50 $\mu$ A程度の電流が流れることが確認された。

## 結果と考察

我々が予想したように、硫酸と水酸化ナトリウム水溶液の間に回



路を作成すると、値は小さいものの、電流が流れることが確認できた。また、硫酸水溶液側が正極、水酸化ナトリウム側が負極になることが確認された。このことから、「硫酸と水酸化ナトリウムで電池になる」という先ほどの仮説が正しいことが示された。

これまでの実験結果と考察から、炭素棒を用いた燃料電池については、次のような2つのメカニズムで放電が起きていることが考えられる。

- 炭素棒を用いた燃料電池は、炭素電極がコンデンサとしてはたらいっており、電気分解の操作は、電極に電気を貯める充電操作である。この際発生する水素と酸素は放電の燃料としては活用されていない。
- 電気分解時に、溶液中に酸（水素イオン）および塩基（水酸化物イオン）が発生し、これが電池としてはたらし、一部分の電流をまかなっている。

ここで、炭素棒の燃料電池については、その放電の仕組みが解明できたが、同時に、新たな電池の可能性が見えてきた。すなわち、硫酸と水酸化ナトリウムを電解質として、炭素を電極とした電池である。この電池は、酸と塩基を用いるものである。そこで、「酸塩基電池」と呼ぶこととし、さらに調査研究を進めることにした。

## 5. 酸塩基電池

硫酸と水酸化ナトリウムを電解質として用いるとなぜ放電するのか、手がかりをつかむため、いくつかの資料を調べてみた。その結果、非常によく似た電池として、「中和電池」という電池があることがわかった（資料5）。中和電池は電極が白金であり、また水素を燃料として使っている。一方、今回の我々の電池では、電極が炭素で、電気分解せずに酸と塩基のみで放電がおこるため、水素は全く使用していない。従って、「中和電池」と今回の「酸塩基電池」は違うものであると考えた。また、関連する電池として、「濃淡電池」（資料6、7）というものがあることもわかった。濃淡電池は、銀やパラジウムを電極として、

塩化ナトリウムの濃い水溶液と薄い水溶液を半透膜で挟むシステムである。今回の電池についても種類の異なる電解質を用いているので、イオン濃度の違いが電流を生み出す要因になっているのではないかと仮説を立て、いくつかの酸、塩基、および塩を用いて、電流が流れるかどうか実験してみた。

### 実験

次の物質を用い、水溶液を調整した。

酸： $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$

塩基： $\text{NaOH}$

塩： $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$

各水溶液の濃度は  $1.0\text{mol/l}$  となるように調整した。ただし、硫酸イオンを含む物質を用いた場合には、電荷の濃度を一定にするため、 $0.5\text{mol/l}$  とした。

これらの水溶液を、半透膜で区切った容器（浸透圧の実験で使用するU字管）に入れた。各溶液に炭素電極（鉛筆の芯）を入れ、電流計（ $100\mu\text{A}$ まで測定できる検量計）をつなぎ、電流値を読んだ（実験装置は図7と同様である）。電流値については、つないだ直後は比較的大きい値を示し、30秒程度で徐々に低下し、ある値に落ち着いたので、この落ち着いた値を読むことにした。また針のふれから電流の方向（どちらが正極、負極になるか）を調べた。

### 結果と考察

各溶液の組み合わせで得られた結果を表3に示す。

表3 酸、塩基、塩の組み合わせによる電流値

番号	組み合わせ	正極(*1)	負極(*1)	電流値 / $\mu\text{A}$
1	酸と塩基	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NaOH}$	50
2	酸と塩基	$\text{HCl}$	$\text{NaOH}$	40
3	酸と酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	12
4	酸と塩	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	10
5	塩基と塩	$\text{NaCl}$	$\text{NaOH}$	25
6	塩と塩	$\text{KCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0(*2)
7	塩と塩（陽イオンの影響）	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0(*2)
8	塩と塩（陰イオンの影響）	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{KCl}$	0(*2)

\*1電流計の針の振れる方向により決定した。

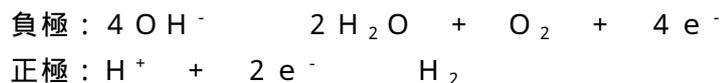
\*2電流値が  $2\mu\text{A}$  以下と小さく、電極の位置を交換しても針の振れが逆転せず、正極負極がはっきりしなかったため、0とした。

この結果から次のことがわかった。

- 酸あるいは塩基を用いた時にはある程度の電流が流れる（実験1, 2）。
- 最も電流が流れるのは、酸と塩基の組み合わせであり、酸あるいは塩基と、塩の組み合わせでもある程度の電流は流れる（実験4, 5）。
- 塩の組み合わせではほとんど電流は流れない（実験6~8）。
- 酸が正極側、塩基が負極側になる（実験1, 2, 4, 5）。

この結果から、この炭素電極を用いる電池では、電解質であれば何でも良いというわけではなく、やはり、酸と塩基が重要な役割を果たしていることが示唆され、濃淡電池とは全く違うことが確認できた。従って、今回の電池はこれまでなかった全く新しい電池である可能性が高い。

それでは、今回の酸塩基電池はどのように放電するのであろうか。実験結果によれば、酸と塩基が重要であることから、水素イオン、水酸化物イオンが放電に関わっている可能性が高い。また、酸が正極、塩基が負極になることから、水素イオンが正極（電子を受け取る極）、水酸化物イオンが負極（電子を放出する極）として関わっていることも推定される。このことだけを考えると、各極で次のような反応が起きていると思われる。



しかし、ここでいくつか矛盾が生じる。教科書によれば、この反応は、電気分解、すなわち外部から無理やり電流を流さないと起こらない反応である。また、もしこの反応が起こるとすれば各電極で気体の発生が見られるはずであるが、実際には肉眼では見られない。この矛盾をどのように考えれば良いだろうか。

ここで、我々は再び電極として使用している炭素について考えてみた。炭素には層状のグラファイトや筒状のカーボンナノチューブ等があり、これらはいろいろな性質を持っている。例えば、グラファイトはリチウムイオン等をその層間に取り込む性質（インターカレーション）があり、リチウム電池に活用されている（資料8）。またナノチューブは水素分子を特異的に貯蔵する性質があり、今後の燃料電池の材料として注目されている。このように炭素は物質を取り込む性質があり、そのなかで、何らかの反応が起こる可能性もある。今回の場合についても、炭素が水素イオン、水酸化物イオンを取り込み、通常では起こらない反応を引き起こしている可能性があるのではないだろうか。

また、水素や酸素の気体が見られないことについては、流れる電流が極めて小さいことから肉眼では観察できていない可能性や、炭素の層間で起きているなら、外には見えない可能性などが考えられる。今回の酸塩基電池の放電のメカニズムについては、推測の域を出ず、現在のところまだはっきりしない部分も多い。この点については、今後の検討課題としたい。

また、この電池で流れる電気量については、それほど大きくはない。このことが、これまで知られていない原因の1つかもしれない。しかし、酸と塩基の接触面を大きくする等の装置の工夫や、酸と塩基の種類や濃度の条件調査等により、より大きな電気量を取り出せる可能性は充分にある。この点についても、今後の検討課題としたい。

## 6. まとめ

我々は、炭素棒を使用した燃料電池について観察を行い、電気分解した後でないで放電しない原因について調査研究を行った。炭素棒の観察、炭素の分析、電極の交換実験等の結果、これまで燃料電池であると思われていたこの電池が、水素と酸素を燃料としているわけではないことを明らかにした。また、この電池の放電は、「充電した電荷を放電するコ

ンデンサ的な放電」と「電気分解で発生した酸と塩基による放電」の2種類が混じっていることを突きとめた。後者については、非常に小さい現象ではあったが、あきらめずに、じっくり観察を続けて得られた大きな成果である。また、酸、塩基、炭素電極を用いた「酸塩基電池」は今回初めて見つかった新しいタイプの電池である可能性が高い。この放電メカニズムはまだはっきりしないが、炭素電極が重要な役割を果たしている可能性もあり、今後も検討を進めたい。

## 7. 感想

・この研究において、「なぜそうなるか分からないものを皆の力で解き明かす」力がついたと思うし、またそれが楽しかった。この研究はスーパーサイエンスハイスクール(SSH)の授業で行ったものだが、SSHという企画がなければ決して使わなかっただろう「違う視点から見る発想力」「分かりやすく伝えるプレゼン力」「結果を冷静に分析する思考力」を養うことが出来たのはとてもよかったと思う。この研究を通して得たものは大きいだろう。

・三年間 SSH でこの燃料電池について研究してきたが、正直なところ、分かったことよりも研究を進めていくうちに出できたわからないもののほうが多かった気がする。1つのことがわかり始めると、他のところでどうしてそうなるのか分からないというのがでてくる。そしてその分からないものを分かるようになるために研究していくとまた分からないものにぶつかる。本当にその繰り返しだった。そのため疑問には思ったものの投げっぱなしになっているものも多々ある。炭素電極がコンデンサであるのかの結論などもそうである。自分としては、本当にコンデンサなのかまだ納得がいかない。いつか機会があれば自分自身でこの投げっぱなしになっている疑問群に結論を出したいと思う。余談だがこの前風呂に入っているときにふと入浴剤に使われている薬品をみたら「乾燥硫酸ナトリウム」と書いてあるのを見つけこれを溶液にして排水発電とかできないかなと思った。入浴剤にはほかの薬品もいろいろ使われているから危険かもしれないが、やれたら面白いと思う。

・この三年間の研究で、他では経験することができない貴重な体験をさせてもらった。自ら研究課題を選び、コツコツと一から内容を調査・研究していくことは、大学での研究のようでもあり、これから必要な力をつける良いトレーニングにもなったと思う。わからないことや難しいこともたくさんあり苦労したが、それが逆に自分の能力向上の役に立っているのだと感じた。解明できなかった問題がちょっとしたきっかけで解決したり、新しい発見をしたりすることは本当にうれしく楽しいものであった。この貴重な経験を大事にし、この研究で学んだ知識を今後の役に立てていければ幸いだ。

・最初はどんなことをやったらいいかさっぱりだったけど、意外といろんなことをやったと思うし、発表もたくさんありとてもいい練習になった。今後はこのSSHで身につけたプレゼン能力などを有効に使っていきたいと思う。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、電子顕微鏡による観察について、いわき明星大学 産学連携研究センター 信田信成 先生 にご協力いただきました。この場をお借りし御礼申し上げます。

#### 参考資料

- 1．燃料電池研究会編 トコトンやさしい燃料電池の本、p 8（日刊工業新聞社、2001年）
- 2．佐藤ら、化学と教育、49巻、p 585（2001年）
- 3．理科総合A システムとしてみる自然 p160（東京書籍、平成18年）
- 4．佐藤、現代化学 392号、p 52（2003年11月）
- 5．日本化学会編 楽しい化学の実験室、p 81（東京化学同人、1995年）
- 6．飯田隆夫、電気化学の原点、p 79、p 174（メタ・ブレーン、2006年）
- 7．日本化学会編 楽しい化学の実験室、p 76（東京化学同人、1995年）
- 8．日本化学会編 新型電池の材料化学(季刊化学総説49) p 89（学会出版センター、2001年）

以上