

24 電池の研究 ～安価な実用電池をめざして～

1 研究の動機・目的

私達は、化学の授業で電池の仕組みを学んだ。その仕組みは、ボルタの電池に見られるように極めて単純である。しかし、世の中ではオキシライド電池やリチウムイオン電池など、先端技術を駆使して、さまざまな実用電池が開発され使用されている。私達は、身近で生活に欠かせない電池をテーマに、電池の原理を再確認しながら、その中から新しいヒントを見つけ、安価で実用になる電池を作りたいと考えた。

2 研究の方針と流れ

基本的に2種類の金属とそれらを満たす電解質の物質があれば起電力が生じ、電池が成り立つ。そこで、より高い起電力が実用電池に通じると考え、この起電力は何に影響され生じるのか、それを探るための実験を行った。また、基本的な方針として、高校の化学実験で使用する機材・薬品を使って研究を進めた。科学技術の進んだ現在、さまざまな電子機器があり、それらを使えば精密で多様な測定が可能である。しかし、私達は企業や大学の開発研究機関とは違い、設備も知識・技術も十分ではない。身近で高校の化学室にあるデジタル電圧計や薬品を使い、簡単な方法で実験を行い、より科学的な観察と思考で目的に近づきたいと考えた。

〈実験1〉電池の構造による起電力の違い

〈実験2〉異なる電解液による起電力の違い

〈実験3〉異なる電極材料による起電力の違い

3 〈実験1〉 電池の構造による起電力の違い

市販されている電池にはさまざまな種類のものがある。また、同じ種類の電池においてもその大きさは異なる。例えば、マンガン乾電池では、単1と単5の間に数十倍の大きさの開きがある。しかし、定格の電圧は、いずれも1.5Vである。これは、電極材料や電解質の物質が同じであれば、その起電力は変わらないことを意味している。それ

を確かめるため、電池の構造について次の実験を行った。

(1) 実験方法

3つの項目(電極の間隔、電解液の量と濃度)を変えながら、塩酸と水酸化ナトリウムについて、それぞれ27の条件で測定した。

① 図1のように、2種類の金属板で角材をはさみ、300mlのビーカーの中に固定する

② ①のビーカーに、定量(100、200、300ml)の電解液を入れる。

③ デジタル電圧計をつなぎ、電圧が安定する1分後に起電力を計測する。

- ・金属板A；亜鉛 金属板B；銅板
(金属板の大きさ 45mm×150mm×0.5mm)
- ・電解液；塩酸(0.1,0.5,1.0mol/l)
水酸化ナトリウム水溶液(0.1,0.5,1.0mol/l)
- ・角材；(14mm×14mm) 3本※間隔保持

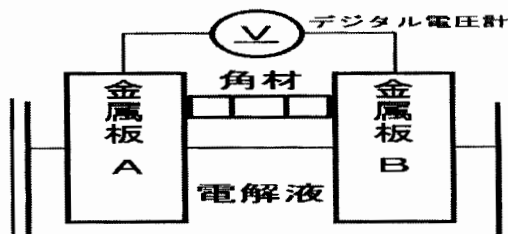


図1 金属板と電解液

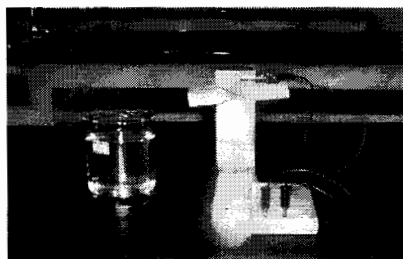


写真1 金属板とデジタル電圧計

(2) 実験結果

◎電解液に塩酸を使用した場合の起電力の変化
(変化させた条件)

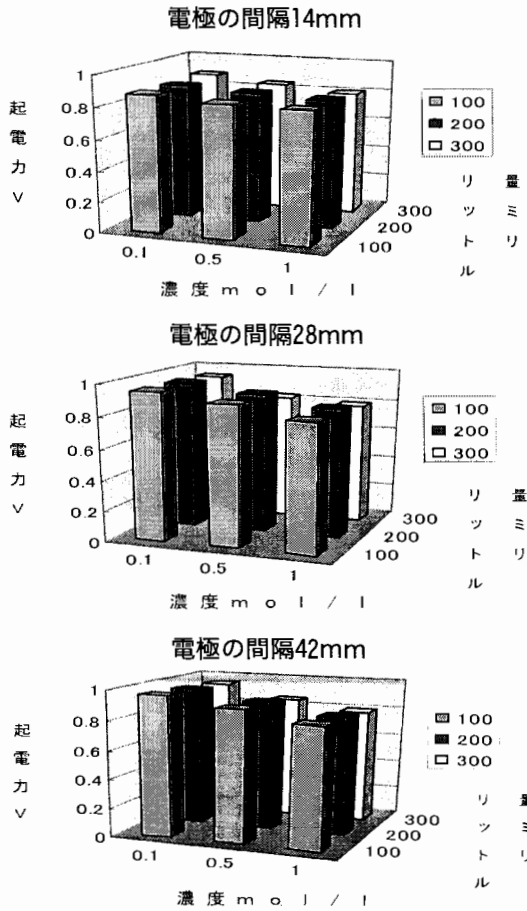
①電極の間隔 14mm 28mm 42mm

② 電解液のモル濃度

0.1mol/l 0.5mol/l 1.0mol/l

③ 電解液の量 100ml 200ml 300ml

電極の間隔別の集計結果

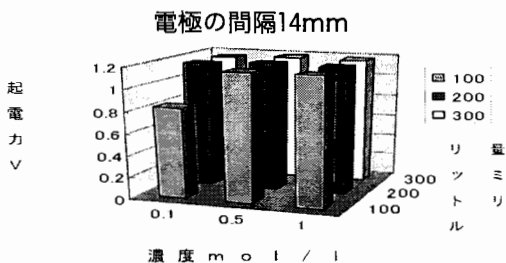


◎電解液に水酸化ナトリウムを使用した場合の起電力の変化

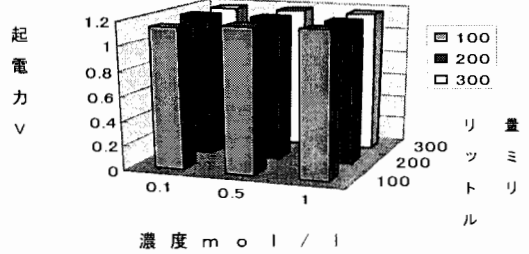
〈変化させた条件〉

塩酸の場合と比較するためにまったく同様の条件で測定を行った。

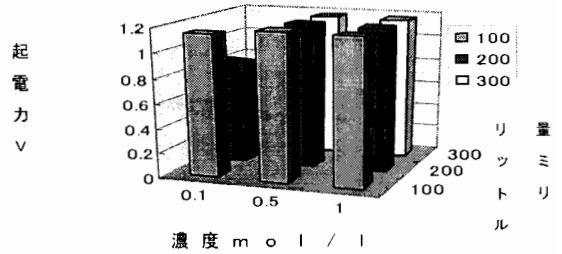
電極の間隔別の集計結果



電極の間隔28mm



電極の間隔42mm



(3) 考察

最初に予想したように、電極材料や電解液が同じであれば、その起電力は、ほぼ一定であった。特に、同一の電極間隔においては電解液の量にかかわらず完全に起電力は一致している。これは起電力が電極の表面積に影響されない、つまりその構造にかかわらず起電力は一定であることを示している。

電解液に高濃度の溶液を使用した場合、非常に安定した起電力が生じている。逆に低濃度や電極間の距離が狭い場合は、起電力が一定でない。これは、電極周辺に生じた生成物質が起電力に影響を与えたためと考えられる。たとえば、塩酸を使用した場合、濃度が濃くなるに従い、わずかに起電力が下がっている。これは、塩酸により負極の亜鉛が反応し、水素が多量に発生したためと思われる。また、水酸化ナトリウムの場合は、0.1mol/lの時、非常に不安定である。これは、薄い水酸化ナトリウムに対して電極周辺の生成物質が相対的に多量に生じ、影響を与える限界値濃度を超過していると考えられる。

4 〈実験2〉異なる電解液による起電力の違い

実験1の結果より、起電力は電池の構造には影響されないことがわかった。それならば何が起電力に影響を与えているのだろうか。構造以外の残

る要素から考えられることは、電解液と電極材料である。これは実験1の塩酸と水酸化ナトリウムの違いにもはっきりと表れていた。一般的に考えても電池の仕組みから、起電力を決めているものはこれらの物質そのものであるといえる。

そもそも起電力とは何を意味するものだろうか。電極と電解液が接する部分において電子のやり取りが行われ、そのやり取りの力関係が起電力を生じるのではないだろうか。また、そのお互いの力関係は物質固有のものであると考えられる。そのことを確かめるため、電解液について次の実験を行った。

(1) 実験方法

電解液に硫酸、硝酸などの酸、水酸化カルシウム、水酸化カリウムなどの塩基、塩化ナトリウムなどの塩類の水溶液を使い、亜鉛・銅電極で電池を構成し、その起電力を測定した。

- ① 実験1と同様に下記の1 mol/l 溶液300mlを電解液として使い、亜鉛・銅電極で電池を作る。
- ② 電解液を入れた時点から10秒ごとに起電力の変化を測定した。

金属板A；亜鉛 金属板B；銅板

金属板の大きさ (45mm×150mm×0.5mm)

電解液 ※すべて1.0mol/l水溶液

酸 硫酸、硝酸

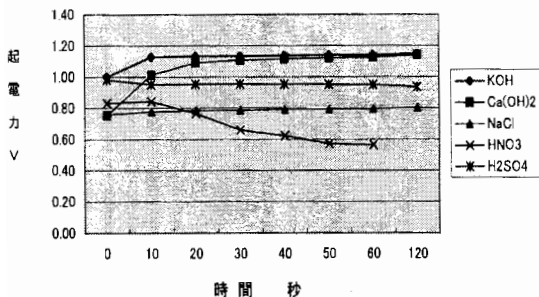
塩基 水酸化カルシウム、水酸化カリウム

塩類 塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化銅、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化鉄(Ⅲ)、塩化アルミニウム

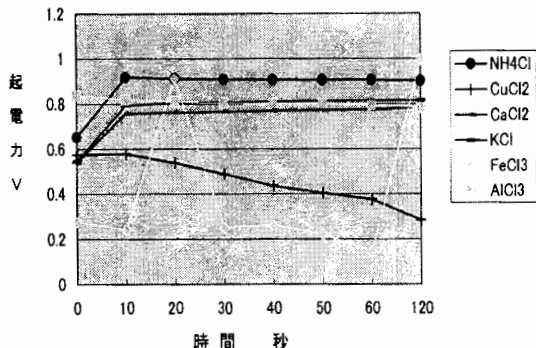
角材；(14mm×14mm) 3本※間隔保持用

(2) 実験結果

電解液に酸・塩基を使用した場合の起電力



電解液に塩類の水溶液を使用した場合の起電力



(3) 考察

電解質の物質を起電力の値からいくつかのグループに分けてみると次のようになる。

- ① 1番高い起電力(約1.15V前後)を示したグループ KOH、Ca(OH)₂、NaOH
- ② 2番目に高い起電力(約0.95V前後)を示したグループ NH₄Cl、H₂SO₄
- ③ 3番目に高い起電力(約0.8V前後)を示したグループ AlCl₃、KCl、NaCl
- ④ その他(大きな変動が見られる。)
CuCl₂、FeCl₃、HNO₃

これらのグループ分けから特徴的なことがわかる。つまり、①のグループは軽金属のイオンからなる塩基のグループ、②は同一のグループという共通性は乏しく、たまたま近い値を示した可能性がある。③のグループは、①と同様に軽金属のイオンと塩化物イオンの組み合わせである。④は①～③の要因とはまったく異なる要因で起電力が安定しないものである。これらのことから、次のようなことが推測できる。

- ・ 軽金属のイオンからなる反応は非常に安定しているか、または、反応せず起電力の決定に関与していない。
- ・ 水酸化物イオンを含む反応は安定しており、高い起電力を生じる。
- ・ 塩化物イオンを含む反応も安定しており、水酸化物イオンに準じて高い起電力を生じる。
- ・ NH₄Cl、H₂SO₄に含まれるアンモニウムイオン、水素イオン、硫酸イオンも水酸化物イオンや塩化物イオン同様に起電力の関与に影響していると考えられるが、これだけでは説明できない。

- ・ 塩化銅(II)ではイオン化傾向の小さな銅のイオンが亜鉛版(負極)で作用してしまったことが考えられる。
- ・ 硝酸では、二酸化窒素の発生が見られ、硝酸が酸化剤としてはたらき銅板(正極)で別の酸化還元反応が起きてしまい、悪影響を及ぼした可能性がある。
- ・ 酸化鉄(III)では、2価と3価のイオンの存在が考えられ、それが不安定さの要因となった可能性がある。

電解液中に多数のイオンが存在するとそれらの影響は一様ではないと考えられる。できるだけ、イオン相互間の影響を排除し、1種類のイオンと電極材料で考えなければ、本来の現象は見えてこない。そのためにも、多くの物質について条件をそろえ実験する必要がある。

5 〈実験3〉異なる電極材料による起電力の違い

実験2の結果より電極材料と電解液をより精選して、他の要因を排除していかなければならないことがよくわかった。そこで、正極に電極材料として炭素棒を用い、できるだけ余分な反応が起きないように測定を試みた。負極の電極材料には、比較的イオン化傾向の大きなマグネシウム、アルミニウム、亜鉛を用いた。

(1) 実験方法

実験1において電池の構造は、起電力に影響を及ぼさないことを確認しているので、実験3においては、電解液の溶液にはシャーレを用い、電極材料は割り箸で挟みスタンドに固定して測定した。

- ① 負極に金属片A、正極に炭素棒用い、長さ10cmの割り箸にはさみ固定する。
- ② 電極をスタンドで支持し、容器の上にセットする。
- ③ シャーレ容器に、定量(40ml)の電解液を入れる。
- ④ デジタル電圧計をつなぎ、電解液を入れた時点から10秒ごとに起電力を測定する。

金属片A；マグネシウムリボン

(4mm×50mm×0.3mm)

アルミニウムホイル

(5mm×50mm×0.1mm)

亜鉛片(5mm×50mm×0.3mm)

電解液；※すべて1.0mol/l水溶液

塩酸、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム

割り箸；(長さ10cm) 2本 ※間隔保持用

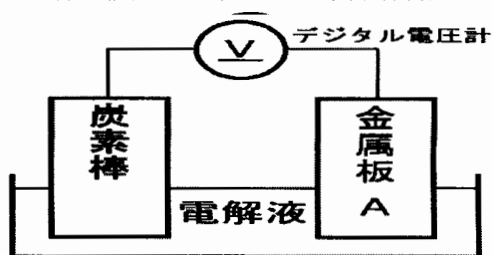


図2 金属片と炭素棒

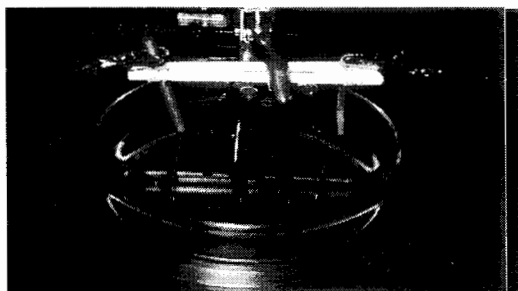
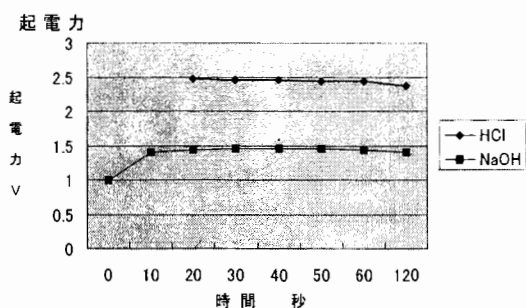


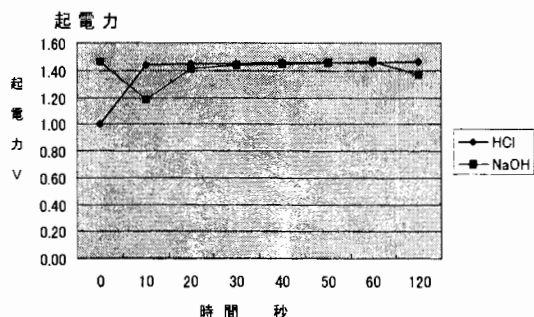
写真2 金属片と炭素棒

(2) 実験結果

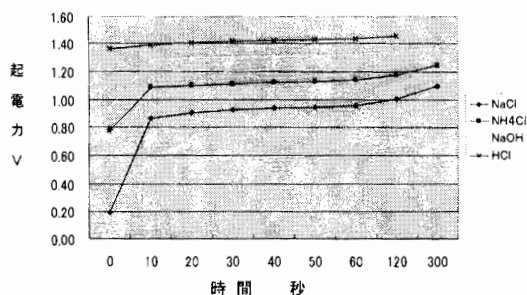
電極にマグネシウムと炭素棒を使用した場合の起電力



電極にアルミニウムと炭素棒を使用した場合の起電力



電極に亜鉛と炭素棒を使用した場合の起電力



(3) 考察

炭素の正極を基準に負極の金属と電解物質の関係、安定した60秒後の起電力で表してみると次のようになる。

電解物質	負極金属	シウグメ	ニアルミ	亜鉛	正極(負極) (亜鉛(銅))
HCl		2.43	1.46	1.44	0.83
NaOH		1.45	1.47	1.32	1.17
NH ₄ Cl		未測定	未測定	1.14	0.91
NaCl		未測定	未測定	0.96	0.80

塩酸と各金属の組み合わせからは、イオン化傾向に準じた高い起電力の数値がはっきりと表れている。これは、水素イオンと金属の反応が直接関係していると考えられる。水酸化ナトリウムの場合、マグネシウムの起電力が抑えられている。逆にアルミ・亜鉛が、塩酸の場合と同様に高い起電力を生じている。これは、この2つの金属が両性物質であることに関係していると思われる。また、塩化アンモニウムの場合は酸性溶液になるため、その構成するイオンだけではなく水の電離も関係している可能性がある。

なお、比較の参考として、実験1、実験2の正極(銅)の値を右列に表示した。この値比較から正極(銅)は、起電力を抑える働きをしているものと考えられる。正極では、回路から電子を受け取り、電解質中のイオンが還元されているはずである。正極の周囲には電子を受け取りやすい物質(たとえば水素イオン)があると起電力も生じやすいと考えられる。

6 まとめと今後の課題

これらの3つの実験結果から起電力が生じる仕組みは、電極材料(金属等)や電解質の物質(陽・陰イオン)が電極上で複雑な相互関係を保ちながら、電子のやり取り(酸化還元反応)をしているということである。これにはさまざまな場合が考えられ、一様に表すことは出来なかったが、炭素電極を使うなど、単一の電極に絞ってその仕組みを調べれば、それは可能であると感じた。さらに、今回わかったこととして、電極の金属とイオン化傾向の関係は、起電力と深い関係にあるが、さらに電解液中の陰イオンについても同様な傾向があるのではないかと考える。これらを組み合わせることにより、今回のテーマの目的である実用電池の道が開けると思う。特に、今後は電解質中の水酸化物イオンと鉄イオンに着目したい。水酸化物イオンを含んだ電解液は、実験1・2において、非常に安定した値を示した。また、逆に鉄イオンは、実験2において特異な値(部分的に高い値)を示している。非常に興味深いものがある。いずれも安価で身近な物質である。これらを調べることにより実物電池へのヒントが得られるものと期待される。

今回、電極における生成物質の検証を行わなかったが、これを正確に行うことにより、そこに起こった現象を解明することが出来る。今後は、生成物質に着目した実験を行いたい。また、電極材料として金属だけでなく、別の物質も扱ってみたい。例えば、マンガン乾電池に正極材料として二酸化マンガンが使われているように、酸化物を正極材料として使うことも考えたい。

最初の方針とした身近な実験機器を使って調べるには、精度も悪く、なかなか思った結果が得られない。工夫と忍耐が必要である。小さな可能性でも、実験を繰り返してデータを集め、粘り強く取り組んでゆきたい。

〈参考文献〉

- 図解 実験観察大事典 化学
 監修；「長倉三郎」他 出版社；東京書籍
 高等学校「化学I」(教科書)
 著作者；佐野博敏 他 出版社；第一学習社