

疑似濃淡電池の起電力

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2 年 朝比奈杏樹・石井友菜・尾原理子・林千智

1 序論

濃淡電池とは、濃度の違う二つの溶液と、その溶液中の陽イオンと同じ金属電極を用いて酸化還元反応を利用して電流を取り出す電池のことである。一般的に両電極の金属は溶液中の陽イオンと同じものを使用するが、¹⁾昨年度の研究では溶液中の陽イオンと異なる金属電極を用いた疑似的な濃淡電池を作製した。その疑似濃淡電池の起電力を計測したところ、負の値を示すデータが見つかった。我々はそのことに興味を持ち、疑似濃淡電池の起電力が負を示す条件とその場合の反応機構について探ることとした。

2 目的

どのような条件下で疑似濃淡電池の起電力が負の値を示すか、また、起電力が負の値を示す原理を探索する。

3 実験 I

(1) 方法

同じ電解質で一方が 1.0mol/L、もう一方が 0.010mol/L の 2 つの水溶液を用意し、溶液間を塩橋でつないで濃淡電池を作製した。また、塩橋は次の比率で作製した。(水 300mL:KCl60g:粉末寒天 10.2g) 電池に塩橋を挿入した瞬間を 0 秒とし、データロガー(ティアンドデイ社製 MCR-4V)で 15 秒ごと 3 分間起電力を計測した。そのうち、起電力が定常になり、安定する最後の 1 分間の平均値をデータとして扱った。両電極には Al, Fe, Cu を、両電解質には NaCl, KCl, CuCl₂, FeCl₂ を使用した。

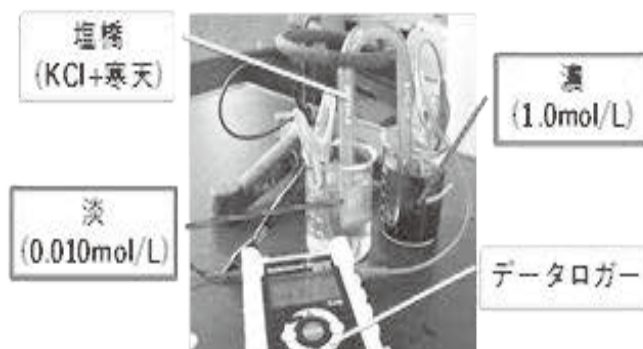


図 1 実験装置

(2) 結果

同じ電極を使用した際の、KCl 溶液と NaCl 溶液での起電力の差は、あまり見られなかった。イオン化傾向の関係で測定不能だった CuCl₂ 溶液と Al 電極、CuCl₂ 溶液と Fe 電極、FeCl₂ 溶液と Al 電極の組み合わせについては記載していない。

FeCl₂ 溶液と Fe 電極の組み合わせ、CuCl₂ 溶液と Cu 電極の組み合わせで実験を行った際、起電力が正を示すのは溶液中の陽イオンと同じ金属を電極として使用した本来の濃淡電池であるためだと考えた。

表 1 実験 I 結果

	KCl	NaCl	FeCl ₂	CuCl ₂
Al	-0.125	-0.101	—	—
Fe	-0.161	-0.145	0.140	—
Cu	-0.200	-0.194	-0.056	0.059

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

R: 気体定数 T: 絶対温度 n: 反応の電子数 F: ファラデー定数

C₁: モル濃度 (濃) C₂: モル濃度 (淡)

前述のネルンストの式に $C_1/C_2=100$ を代入して計算すると、 CuCl_2 溶液と Cu 電極を用いた濃淡電池の理論値は 0.060V となり、この結果は表で示された 0.059V に近い値となり、実験として予想される結果が示されたと言える。

また、結果より、全ての濃淡電池において、電極と溶液中の陽イオンの金属が一致するときに電圧は正を、一致しないときに負を示すことが分かった。しかし、このままではその理由を探ることは不可能と判断し、実験Ⅱを行うこととした。

4 実験Ⅱ

(1) 方法

どちらも 1.0mol/L の様々な電解質の2つの水溶液を用意し、溶液間を塩橋でつないで濃淡電池を作製した。ここでは負極の電解質を CuCl_2 に固定し、正極を CuCl_2 , NaCl , KCl とした。

また、塩橋の比率は実験Ⅰと同じ、電極は全て Cu である。電池に塩橋を挿入した瞬間を0秒とし、データロガーで15秒ごと3分間起電力を計測した。

(2) 結果

同じ電極、同じ濃度の同じ溶液を用いた場合、起電力は発生しないはずなので、 CuCl_2 溶液を用いた場合の実験の結果は予想通りであった。ここでも、 KCl 溶液と NaCl 溶液での起電力の差は見られなかった。

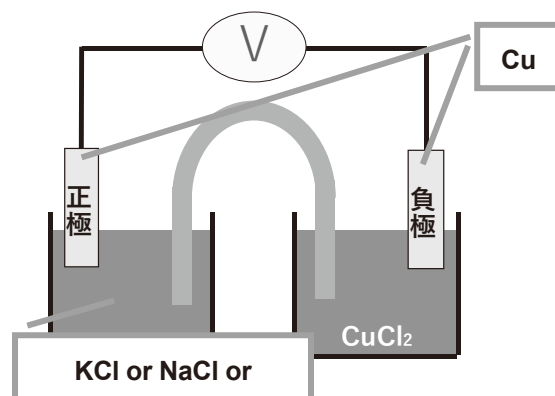


図2 実験Ⅱ実験方法

表2 実験Ⅱ結果

KCl	NaCl	CuCl_2
-0.295	-0.294	-0.003

5 仮説1

実験Ⅰ、Ⅱより、 KCl 溶液を用いた場合と NaCl 溶液を用いた場合での結果の差がほとんど見られなかったため、カリウムイオン、ナトリウムイオンは起電力の発生には関与していないと考えられる。

それを踏まえ、疑似濃淡電池において考えられる反応について仮説をたてた。

- (1) 濃度の高い溶液の電極が、電子を放出して陽イオンとなって溶液中に溶けだす。
- (2) 放出された電子が、濃度の高い溶液から低い溶液に移動する。
- (3) 水素イオンがその電子を受け取り、水素となる。
- (4) 濃度の高い溶液は(1)で電極の陽イオンが溶け出した事により、正に傾く。
- (5) 濃度の低い溶液から高い溶液へ、塩化物イオンが塩橋を通して移動する。

このことによって両溶液の電氣的平衡が保たれている。

この場合、上記の反応機構から、電極に使われる金属の標準還元電位と、水素の標準還元電位から理論値を求められると考えられる。以下に、今回作製した疑似濃淡電池の、上記理論に基づいて求めた理論値を示す。これは表1の結果と大きく異なるため、この仮説が正しい場合仮説以外の反応が起こっていると考えられる。

表3 仮説1理論値計算結果

	KCl	NaCl	FeCl_2	CuCl_2
Al	-0.166	-0.166	—	—
Fe	-0.044	-0.044	0.088	—
Cu	-0.034	-0.034	-0.034	0.060

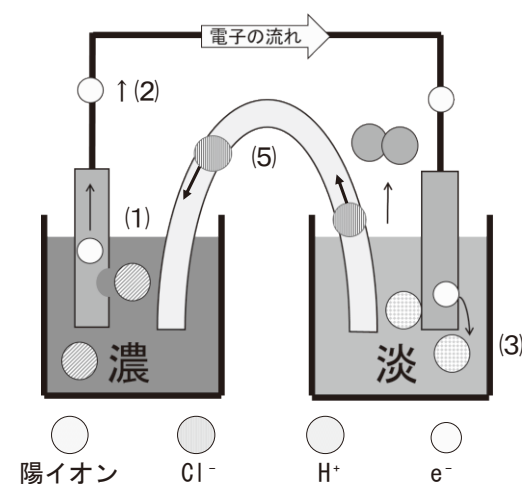


図3 仮説1原理図

また、理論値を求めるために使用した標準還元電位は以下の通りである。

表4 理論値算出に使用した標準還元電位

還元半反応	$E^{\ominus}/V$	還元半反応	$E^{\ominus}/V$
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-1.66	$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$	+1.33
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0.44	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	+0.34		

6 実験Ⅲ

(1) 方法

実験Ⅰと同様に濃淡電池を製作し、電池に塩橋を挿入した瞬間を0秒とし、15分間起電力を発生させ、挿入する前と挿入した後での陽極の質量を計測、比較した。全ての実験において両電極にはCuを、電解質にはKCl, NaClを使用した。

(2) 結果

KCl溶液, NaCl溶液共に濃淡電池作製前と15分後で陽極のCuの質量は全く変化しなかった。

表5 実験Ⅲ電池作製前陽極質量

	KCl	NaCl
1回目	1.323	1.324
2回目	1.304	1.377
3回目	1.316	1.344

表6 実験Ⅲ15分後陽極質量

	KCl	NaCl
1回目	1.323	1.324
2回目	1.304	1.377
3回目	1.316	1.344

(3) 考察

仮説1が正しい場合、濃度の高い溶液の電極は溶け出すため、電池作成前と15分後で陽極の質量は減少するはずである。しかし、結果から分かる通り、陽極の質量に変化がないため、仮説1は間違っていると考えられる。

7 仮説2

このことを踏まえ、新しい仮説2を立てた。

- (1) 濃度が高い溶液中の塩化物イオンが、電子を放出して、塩素となる。
- (2) 放出された電子が、濃度の高い溶液から低い溶液に移動する。
- (3) 水素イオンがその電子を受け取り、水素となる。
- (4) 濃度の高い溶液は(1)で塩化物イオンが塩素になったことにより、正に傾く。
- (5) 濃度の高い溶液から低い溶液へ、溶液中の陽イオンが塩橋を通して移動する。

このことによって両溶液の電氣的平衡が保たれている。仮説が正しいか調べるため実験Ⅳを行った。

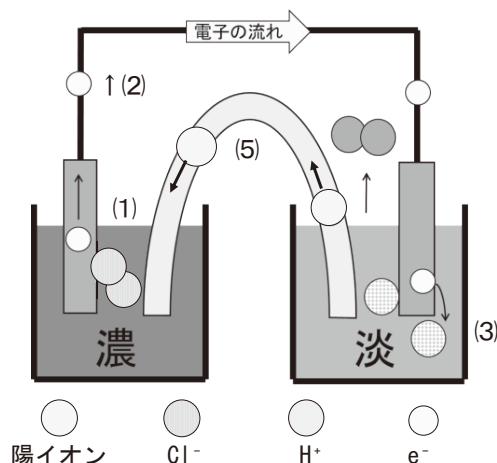


図4 仮説2原理図

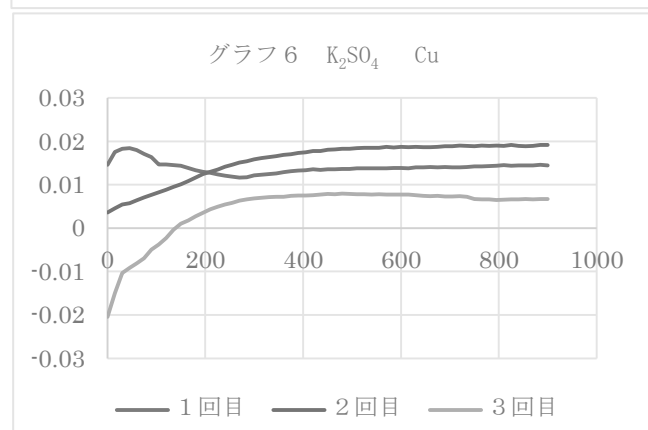
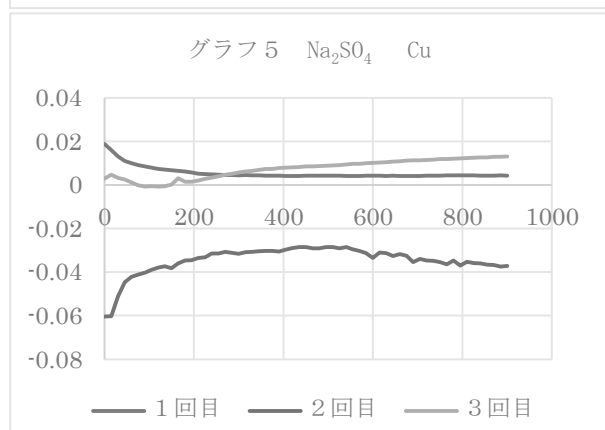
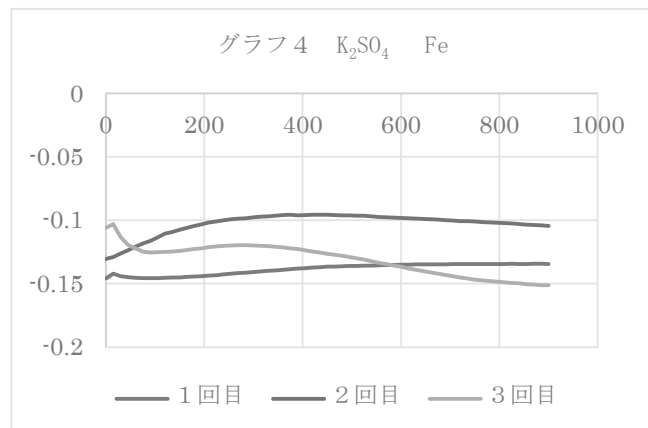
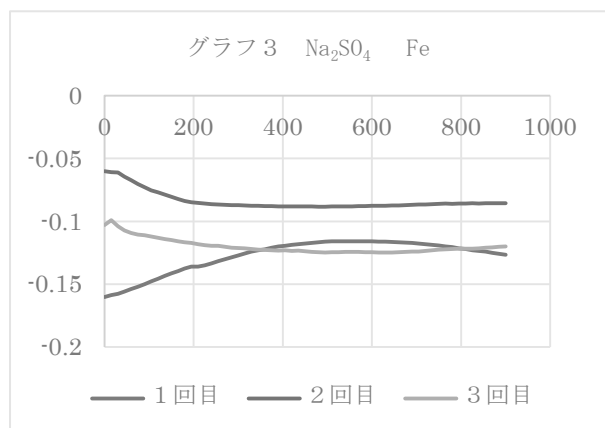
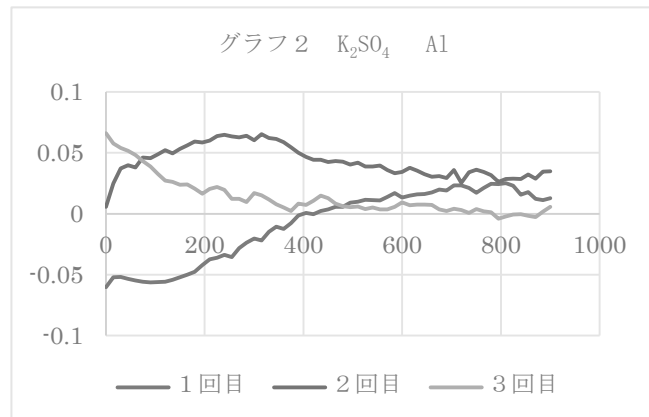
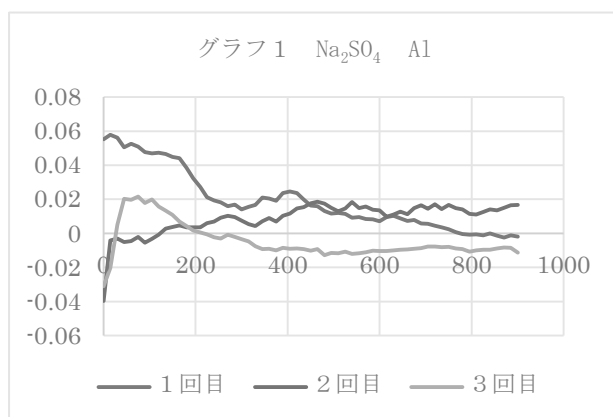
8 実験Ⅳ

(1) 方法

実験Ⅰと同様に、濃淡電池を作製し、15秒ごと15分間起電力を計測した。両電極にはAl, Fe, Cuを、両電解質にはNa₂SO₄, K₂SO₄を使用した。

(2) 結果

計測した日によって起電力にばらつきがあった。また、両電極がAlの場合には、起電力の挙動は不安定であり、Feの場合にはどちらの電解質でも負を示した。



(3) 考察

溶液に含まれる溶質の違いでは起電力に傾向が見られなかったが、使用する金属板によって起電力に多少の傾向が見られた。よって、電極に使用した金属ごとに考察する。

まず、電極に Cu を使用した場合について考察する。硫酸カリウム、硫酸ナトリウムのどちらの電解質を電池に使用した場合でも、起電力は安定している。また、この実験は実験Ⅰ、Ⅱ、Ⅲと同様に電極に使用した金属と溶液に含まれる金属イオンは異なる擬似的な濃淡電池であるが、実験Ⅰ、Ⅱ、Ⅲで計測された負の起電力とは結果が異なり、多くの実験で起電力が正を示した。これより、電極に Cu を用いて溶液に硫酸ナトリウムまたは硫酸カリウムを用いた場合は仮説 2 とは全く異なる反応が起こっていると考えられる。しかし、2 回目に計測された結果のみ負の値を示していることより、実験の再現性が疑われるため、この条件での擬似的な濃淡電池の反応機構を探るにはさらに多くの実験を行う必要がある。

次に、電極に Fe を使用した場合について考察する。電極に Cu を使用した時と同様に硫酸カリウム、硫酸ナトリウムのどちらの電解質を電池に使用した場合でも、起電力は安定していて、負を示した。しかし、溶液に硫酸ナトリウムを使用した場合は、実験計測日によって起電力の大きさに違いがあり、

この条件での起電力の傾向を探るにはより多くの実験を行う必要があると考えられる。

最後に、電極に Al を使用した場合について考察する。電極に Cu や Fe を使用した時と比べて、溶液に硫酸カリウム、硫酸ナトリウムを使用した場合のどちらも起電力の挙動は不安定で細かに上下した。溶液に硫酸カリウムや硫酸ナトリウム以外の溶液を使用した実験Ⅰ、Ⅱ、Ⅲでも、電極に Al を使用した場合の起電力は細かに上下していたことから、起電力が不安定であるのは、電極に使われた Al が及ぼす影響であると考えられる。また、どの計測日でも起電力は計測の終盤に正に近づくことから、実験を行う際に起電力を計測する時間を長くした場合、起電力が最終的には全て正の値をとる可能性がある。よって、実験の計測時間の延長が必要であると考えられる。この仮説が正しいとき、電極に Cu を使用した場合と同様に仮説 2 とは異なる反応が起こっていると考えられる。

全体を通して、起電力の傾向が見えない結果も多く、傾向をはっきりさせる、実験の再現性を高めるためにより多くの実験を行った上で考察を再度行う必要があると考えられる。

9 まとめ

今回、実験Ⅲにより金属板が溶出する反応機構の否定がされたので、仮説 1 が間違っていると分かった。しかし、新たにできた仮説 2 中の反応機構は実験によって証明できなかった。証明の為には仮説中で発生する水素の検出や塩橋中を通るイオンの特定が必要であると考えられる。実験Ⅳで作製した硫酸イオンが含まれる溶液を用いた疑似濃淡電池は、実験Ⅰで作製した塩化物イオンが含まれる溶液を用いた疑似濃淡電池とは大きく異なる反応が起こっていると考えられる。

10 今後の展望

仮説 2 が正しいのかどうか解明し、疑似的な濃淡電池の反応機構を明らかにする。そのため、使用する溶液、金属板の種類を増やし、実験Ⅰ、Ⅱにおいて塩素が発生しているかどうか調べる。また、 K_2SO_4 と Na_2SO_4 を電解質として使用した場合の起電力の傾向及び反応、電極を Al としたとき起電力の挙動が不安定になる仕組みを解明したい。

11 参考文献

- 1) 梅尾良之「新しい電池の科学－高性能乾電池から燃料電池まで」ブルーバックス(2006)
- 2) 「アトキンス 物理化学上 第4版」東京科学同人(1979)

12 謝辞

多大な助言を賜りました大阪市立大学工学研究科 有吉欽吾準教授に厚く御礼を申し上げます。