

ダニエル電池の二次電池化への試み

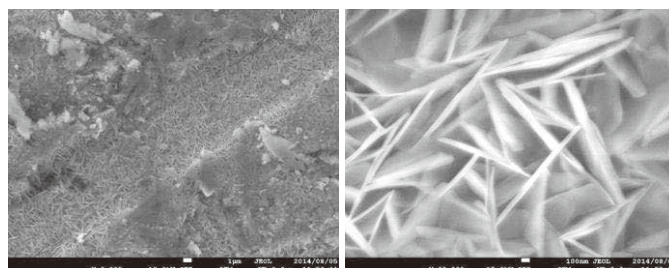
浜松日体高等学校

科学研究部 2 年 小野凌輝 他 3 名

1 動機

本校科学研究部では、5 年前からダニエル電池におけるネルンスト式の検証実験を行っている。この研究の過程で、ダニエル電池の負極板である亜鉛板上で、亜鉛の溶解反応と同時に亜鉛の析出反応が起こっていることを確認した(図 1)。このことから、“極板上では可逆反応が起こっているため、適切な条件を整えることにより、ダニエル電池の二次電池化が可能である”と、仮説を立て、それを実証した。一昨年度までの研究で、ダニエル電池の充電電圧を 1.4 V と決定した。

しかし、充放電効率が 10% 程度と非常に悪いため、高効率化するための実験を行った。本年度は、充電効率の改善に向けた実験を行ったので報告する。



(a) 放電反応が起こった部分 3,000 倍

(b) 放電反応が起こった部分 30,000 倍

図 1 亜鉛板 SEM

2 充電電流が乱れる原因の解明

(1) 方法

充電中の様子を撮影し、電極付近の様子を確認した。また、この実験から極板と溶液の接触面積を等しくした。

(2) 結果

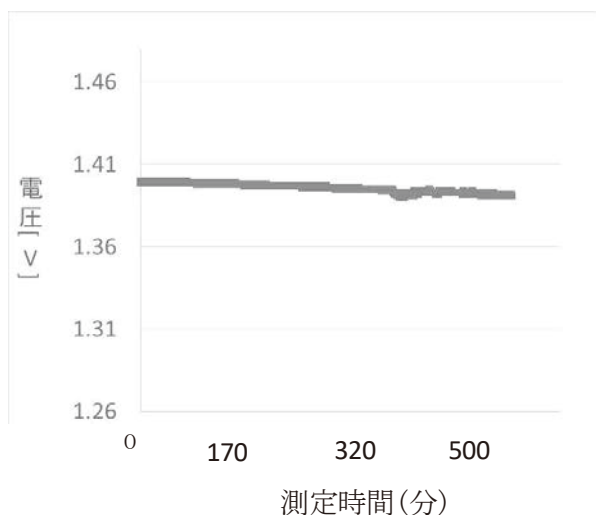


図 2 電圧変化

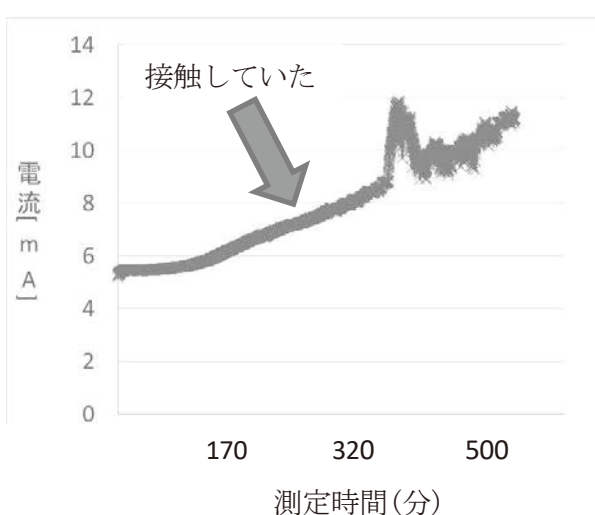


図 3 電流変化

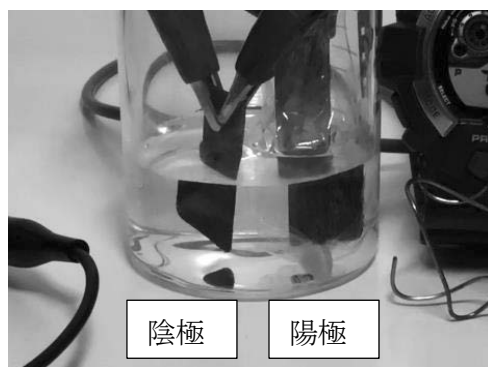


図4 充電前

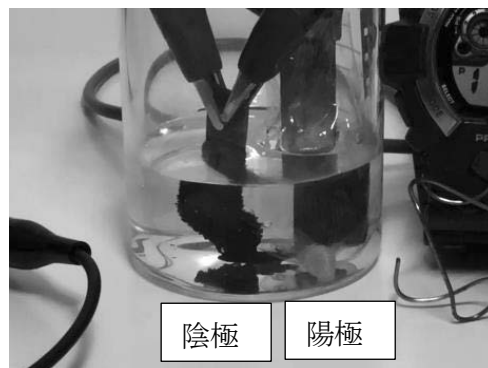


図5 充電後

電圧は安定しており(図2)、電流値は、上昇傾向にあった。(図3)。充電開始約6時間後電流値が大きく変化した。動画を見たところ、乱れが生じた時間帯に、亜鉛板が半透膜に接触していた。また、気体が発生していた。析出物は、陽極に向かって成長した。

(3) 考察

電流値が上昇傾向にある理由は、2つ考えられる。1つ目は析出物によって極板間の距離が小さくなったと考えられる。2つ目は、表面積が析出物によって大きくなったことが考えられる。微細な析出物が生じていることで、極板表面積が増えたことにより反応しやすくなったと考えられる。

電流が上昇した原因として、水溶液中のイオン濃度の上昇、析出物が銅板の方向に成長したことが考えられる。気体については、電圧を加えたことによって水の電気分解が起こったと考えられる。

3 ダニエル電池の固形化実験

(1) 方法

ZnSO₄水溶液を加熱し、そこに寒天を加えてかき混ぜ、冷やしてゲル化した。(寒天の厚さ 12 mm) そこに、亜鉛板と銅板ではさんでプレパラート(縦 75 mm、横 25 mm)と同じ大きさに切ると輪ゴムで固定した。乾燥を防ぐためにラップを巻いた。

(2) 結果

固形化することができた。しかし、電圧・電流ともに安定しなかった。動画を確認しても外見上違いが見られなかった。

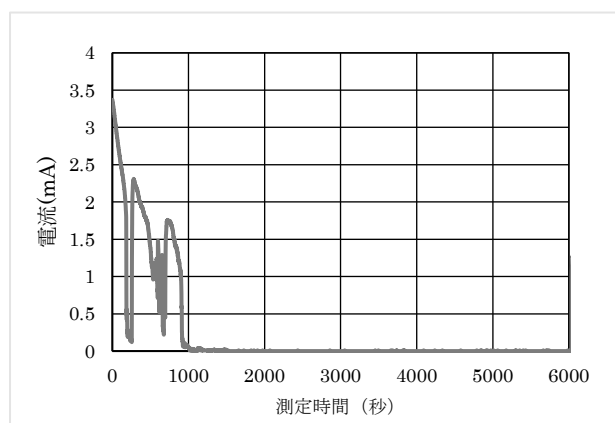


図6 電流変化

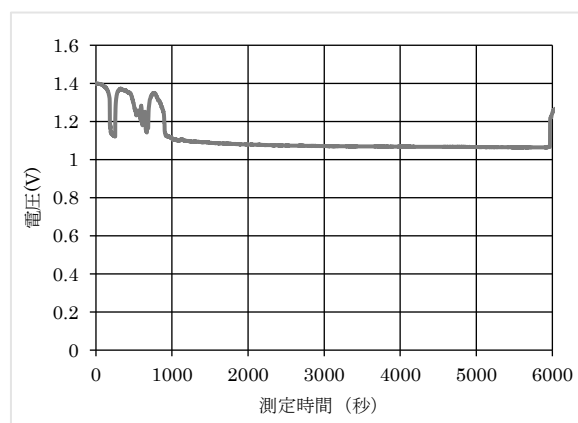


図7 電圧変化

(3) 考察

発生した析出物によって微小ながら寒天が動かされてしまったのではないかと考えた。

4 ダニエル電池の気体発生抑制実験(1)

電池を二次電池化するには、身の回りにある充電電池のように気体の発生を抑える。もしくは、発生した気体を逃がす仕組みが必要である。この実験では、気体の発生をおさえることを目的とした。我々の実験におけるダニエル電池においての気体発生要因は水溶液中にある H_2O が電気分解され、水素が発生すると考えた。これを防ぐために、溶媒をアルコールに変え電気分解がおこらないように工夫した。

(1) 方法

硫酸亜鉛水溶液を塩化亜鉛エタノール溶液に変更して実験を行った。

(2) 結果

1.4 V の充電電圧を加えたところ気体が発生した。

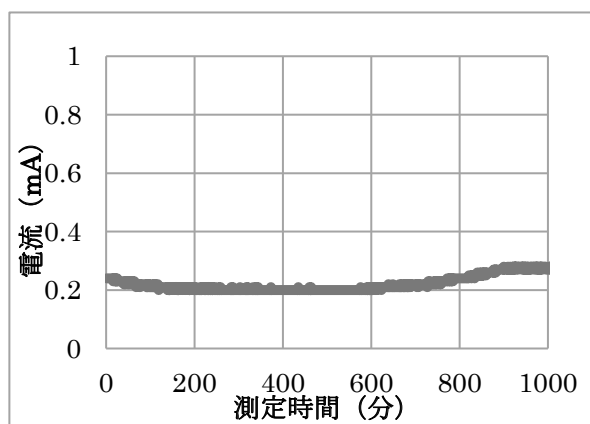


図8 電流変化

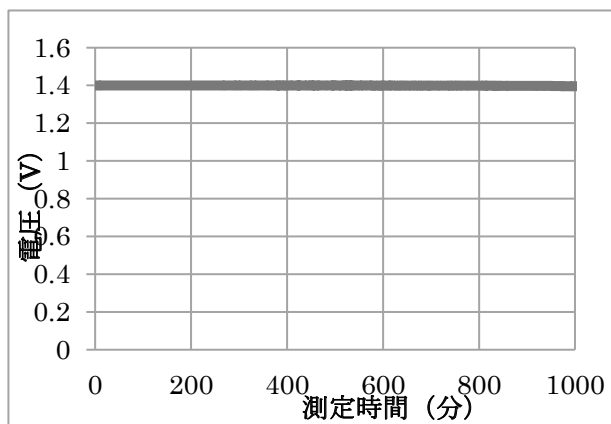


図9 電圧変化

(3) 考察

気体に発生が2時間後あたりから8時間後当たりにかけて気体の発生量が増加している様子が見受けられたところから、アルコールが空気中の水分を吸収しているという仮説を立てた。

また、充電電流が低いのは、エタノール中で塩化亜鉛が十分に電離していないことによる結果だと考えられる。

5 ダニエル電池の気体発生抑制実験(2)

(1) 方法

実験5での考察から半透膜内とビーカー内にシリカゲルをいれ溶液内の水分を吸収するようにして実験をした。

(2) 結果

気体が発生してしまっていた。また、シリカゲルの色が溶液に移って赤くなっていたが、塩化コバルトのため実験には影響はないと判断した。

(3) 考察

シリカゲルの色が青色から赤色になったことから、塩化亜鉛エタノール溶液には多くの水分が含まれていた。エタノール中に含まれる水分により、充電時気体が発生したといえる。溶液中に含まれる水分は、加えたシリカゲルでは取り切れなかった。

6 Na_2SO_4 の濃度差による充電特性

(1) 方法

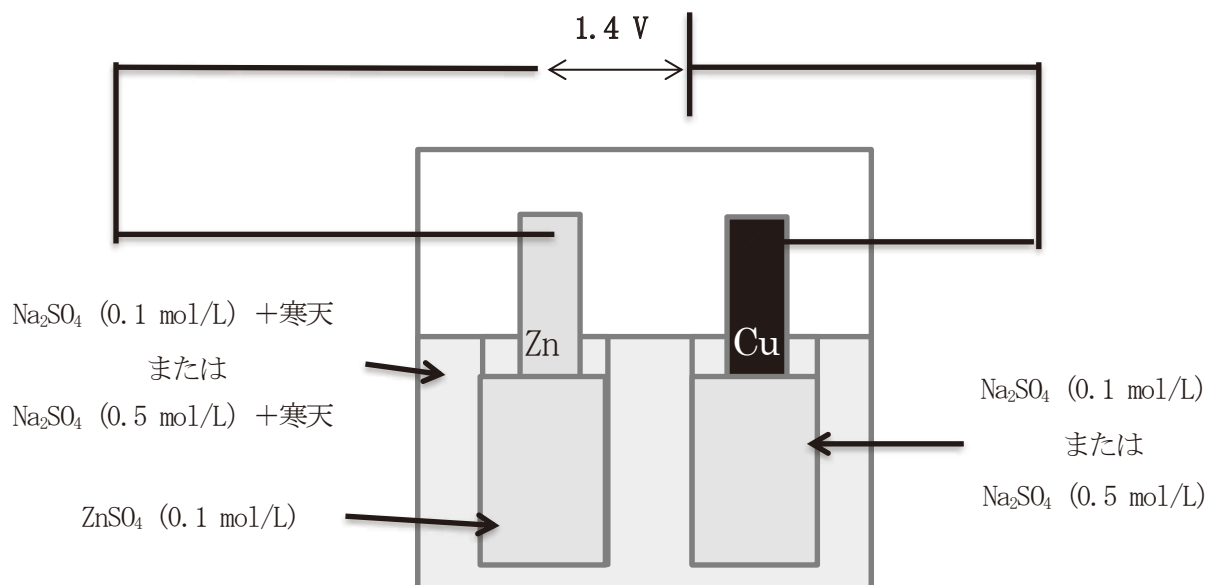


図 10 実験装置の概略図

Na_2SO_4 水溶液 (①0.1 mol/L または②0.5 mol/L) を 50 mL ビーカー内に入れ、寒天 0.5 g を加えゲル化した。ゲル化する際に、プラスチック板 (縦 3.3 cm 横 2 cm 厚さ 0.5 cm) を 2 枚入れ空間を作った。陽極側となる空間には銅板と Na_2SO_4 水溶液 (①0.1 mol/L または②0.5 mol/L) を 2 mL 入れ、陰極側となる空間には亜鉛板と ZnSO_4 水溶液 (0.1 mol/L) を 2 mL 入れた。そして、約 10 時間 1.4 V の電圧を加え測定した。

(2) 結果

測定結果を示した。

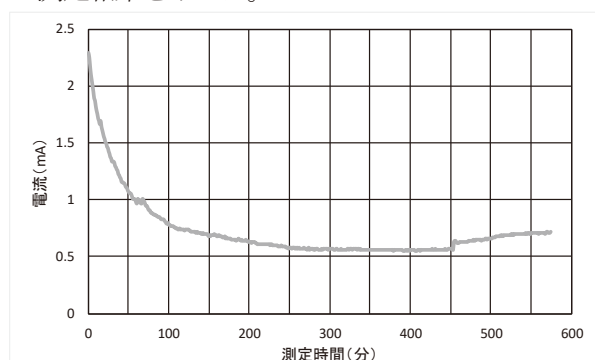


図 11 濃度 0.5 mol/L の場合の電流

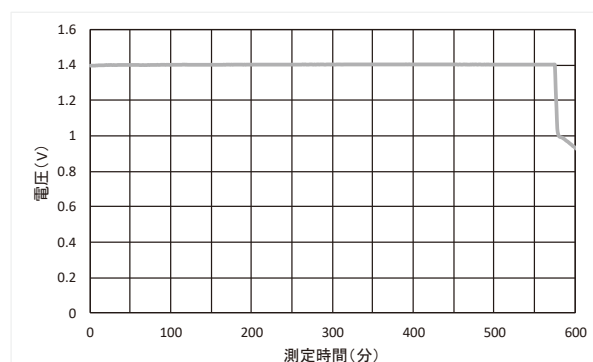


図 12 濃度 0.5 mol/L の場合の電圧

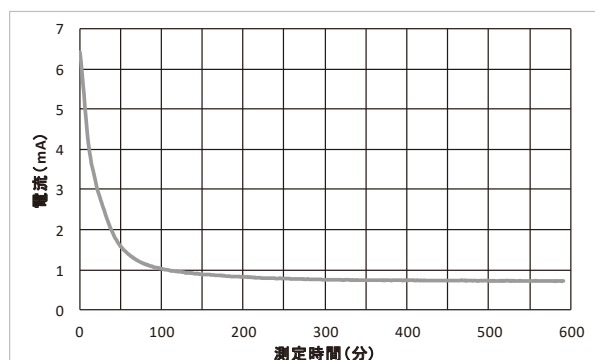


図 13 濃度 0.1 mol/L の場合の電流

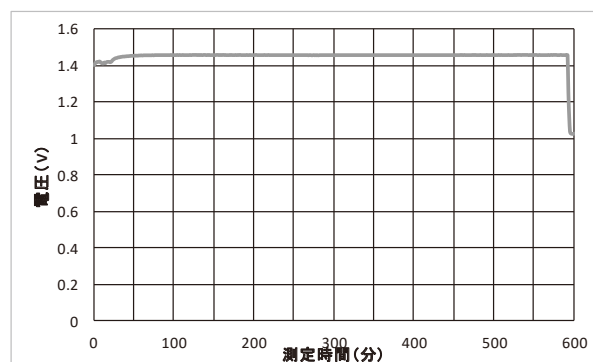


図 14 濃度 0.1 mol/L の場合の電圧

気体が発生してしまっていた。また、 Na_2SO_4 の濃度による実験結果の大きな差は見られなかった。また、所定の電圧を安定して加えられるようになった。

(3) 考察

水が分解し、 H_2 の発生を防ぐためには、充電電圧を 1.2V 程度まで下げる必要がある。加えて、溶液の種類や濃度を調整することが必要であると考えている。

7 結論

ダニエル電池の充電特性を確認することができた。ダニエル電池の充電では、電極間のわずかな距離の変化で電圧値と電流値が変動することが分かった。また、一昨年度までの研究で決定した充電電圧 1.4V では、わずかではあるが、溶媒である水が亜鉛電極上で分解していることが分かった。

電極間距離を一定にするために、電解液を寒天で固化させた。充電操作は可能であったが、十分な電流を流すことができなかった。

気体の発生を防ぐため、溶媒である水をエタノールへ変更した。エタノールは、その吸湿性により多くの水分を含んでしまい、水溶液と同様に亜鉛電極上で気体が発生してしまった。

塩橋自体を反応容器にすると発想し、充電電圧を安定させることができた。溶液の種類や濃度を検討することで、充電方法を確立する新たな道筋ができた。

8 謝辞

本研究は（公財）山崎自然科学教育振興会から平成 28 年度研究助成を受け実施しております。

電子顕微鏡観察においては静岡大学共同利用機器センター新村千江先生、友田和一先生にご協力いただきました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

9 参考文献

- (1) 化学分析 氏原祐輔 著 昭晃堂
- (2) アトキンス 物理化学上（第 4 版） P. W. ATKINS 著、氏原秀昭・中村亘男 訳 東京化学同人
- (3) アトキンス 物理化学下（第 6 版） P. W. ATKINS 著、氏原秀昭・中村亘男 訳 東京化学同人
- (4) 化学者のための基礎講座 11 電子移動の化学—電気化学入門 渡辺正・中林誠一郎 著 朝倉書店
- (5) エッセンシャル電気化学 玉虫伶太・高橋勝緒 著 東京化学同人
- (6) 化学サポートシリーズ 原理からとらえる 電気化学 石原顕光・大田健一郎 著 裳華房
- (7) 電池がわかる 電気化学入門 渡辺正・片山靖 著 オーム社