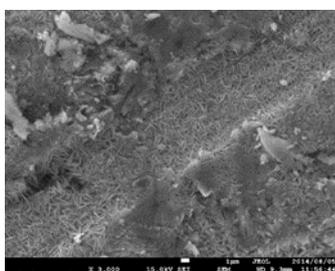


ダニエル電池の二次電池化への試み 第 3 報

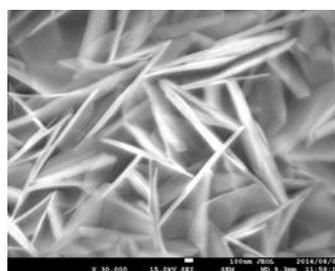
浜松日体高等学校
科学研究部 2年 松野聖成 他 3名

1 はじめに

本校科学部では 6 年前からダニエル電池に関する実験を行っている。今までの研究で、ダニエル電池の放電時には可逆反応が起こっているため、条件を整えれば充電が可能ということ、そして、ダニエル電池の充電電圧は 1.4V が適切であるということを経験的に結論付けた。また昨年度の充電効率の改善に向けた実験を重ね、電解液を寒天でゲル化することでダニエル電池を固形化することに成功した。今年度は固形化したダニエル電池の充電効率改善に向けた実験を行ったので報告する。



左 放電反応が起こった部分(3,000倍)



右 放電反応が起こった部分(30,000倍)

図 1 亜鉛板 SEM 像

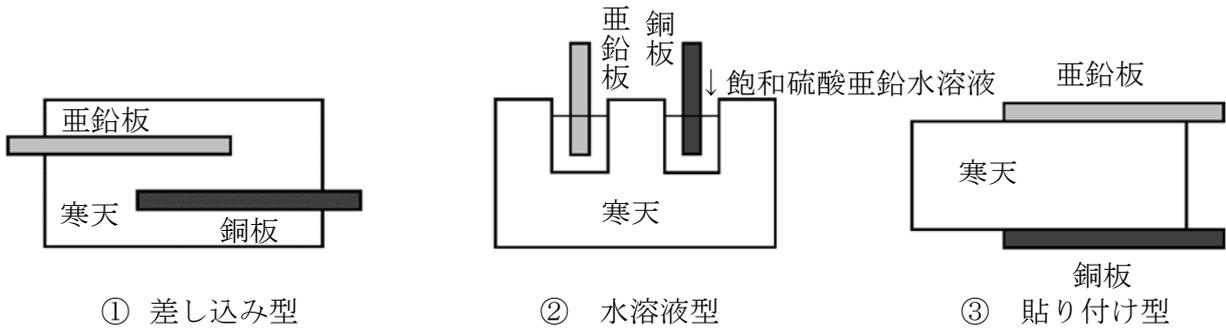
2 実験

(1) 目的

昨年度は電解液に粉末寒天を加えゲル化していた。この方法では寒天が加水分解を起こしてしまい、ゲル化する過程で寒天内の溶質濃度が定まらない課題が生じていた。加えて、寒天と極板の接触の仕方もスライドガラスを用いて極板を挟み込むという方法のみをとっていたため、正しく比較が行えなかった。そこで今年度は、寒天中の電解質濃度を一定にできる方法を確立することを目的に定めた。さらに極板と寒天の接触のパターンを増やして比較実験を行った。

(2) 方法

イオン交換水を用いて 0.79wt% に調整した寒天を作った。寒天を 1.0mol/L 硫酸亜鉛水溶液に 2 日間浸し、硫酸亜鉛水溶液に置換した。電極の設置には 3 つのパターンを考えそれぞれに、①. 差し込み型、②. 水溶液型、③. 貼り付け型とした。①. 差し込み型は、溶液で置換した寒天に直接極板を差し込んだ。②. 水溶液型は寒天に 2 つの穴を掘り、硫酸亜鉛の飽和水溶液を注入して極板を当該部分にそれぞれ一枚ずつ浸した。③. 貼り付け型は、寒天に極板を対極の位置に張り付けた。これらの固形化電池に対し、直流電源装置を用いて、充電電圧として 1.4V を 60 分間加え充電した。充電直後、電源装置をプロペラ付きモーターにつなぎ変え、15 分間放電した。デジタルマルチメータを用いて、充電と放電時の端子間電圧と電流の大きさを測定し、電力量を求めた。実験は 4 回行い、平均値を求め比較した。



② 図2 電池イメージイラスト

(3) 結果

実験の結果を以下に示した。電流の大きさを除いて、縦軸のスケールは同じにし、グラフを作成した。

ア 充電操作

① から③のいずれのパターンにおいても 1.4V の端子間電圧を安定して加えることができた。一方で、回路に流れた電流は安定していたものの、ごく小さかった。特に、③貼り付け型で流れた電流の大きさは小さかった。その結果、積算電力量 (充電) に大きな差が生じた。

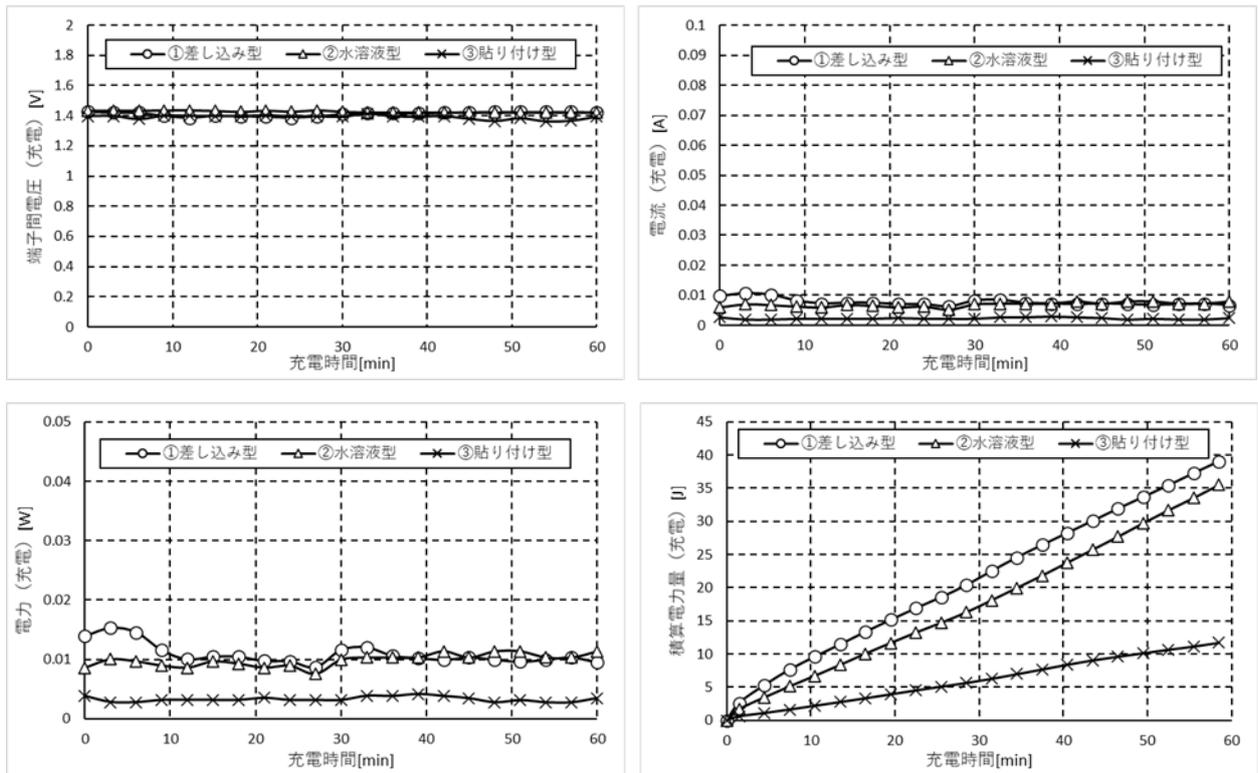


図3 充電各種グラフ

左上 端子間電圧 (V) 右上 電流 (A)
 左下 電力 (W) 右下 積算電力 (Wh)

イ 放電操作

充電時の端子間電圧は、①差し込み型と②水溶液型では、開始直後に大きな値を示したのち、大きく低下した。②では、この現象が顕著に表れた。また、①では安定して電圧を取り出してい

る時間ももっとも長かった。③貼り付け型では、小さな電圧が、放電時間とともに、徐々に低下した。電流がもっとも大きかったパターンは③であった。しかし、2分を経過した時点で、急激に低下した。積算電力量では、安定した電圧を長時間保つことができた①が最も大きかった。

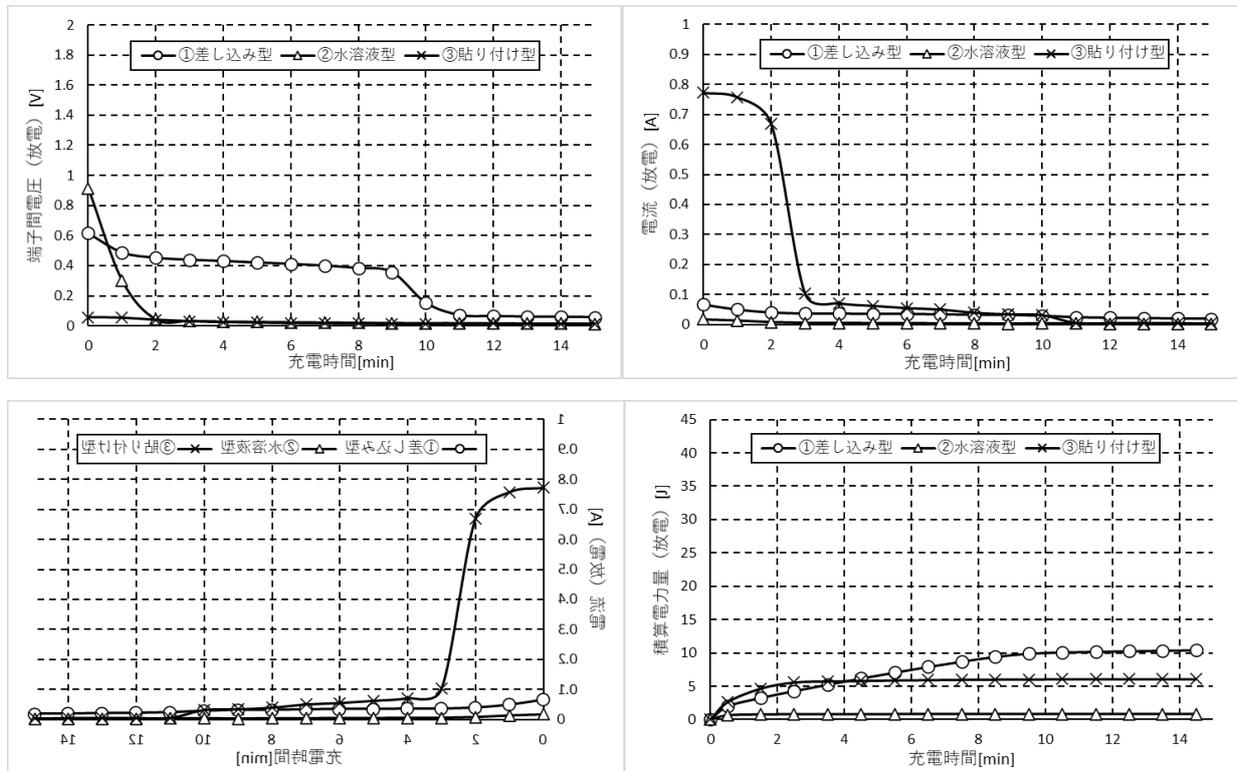


図4 放電各種グラフ

左上 端子間電圧(V) 右上 電流(A)
 左下 電力(W) 右下 積算電力(W)

ウ 充放電効率

最後に、充電に対する放電の積算電力量の比を充放電効率として表. 1 に示した。最も効率が良いとされたのは、①差し込み型であった。②水溶液型は、①と同程度の充電はできるものの、放電はほとんどできなかった。③貼り付け型が①と②の間であった。

表1 積算電力と放電効率

	積算電力量 (充電) [J]	積算電力量 (放電) [J]	充放電効率[%]
①差し込み型	39.1	10.4	27
②水溶液型	35.5	0.816	2.3
③貼り付け型	11.7	1.52	13

4 考察

充電では、①差し込み型と②水溶液型が③に比べて安定して充電できていた。これは、酸化還元反応が起こっている極板表面に電解液が常に接触し続けたことが要因であると考えている。③貼り付け型では極板と寒天の間に液体の電解液のみたしていた。しかし、充電に伴い金属樹が形成され、極板と寒天の接し方にわずかな変化が生じていると考えている。その結果、極板と寒天

が安定して固定されていなかったため、十分な充電ができていないと結論付けた。

放電では、①差し込み型がもっとも大きく放電できており、次に③貼り付け型、②水溶液型となった。このような順になったのは、イオンの拡散の速度によると考えた。充電後の①の寒天と②水溶液を観察した。①では極板（銅板）が差し込まれていた付近に Cu^{2+} の青色がとどまっている様子が確認できた。②では水溶液全体に Cu^{2+} の青色が広がっていた。このことから、寒天の方がよりイオンが拡散しにくい傾向があり、①差し込み型の方が②に比べ、極板付近の Cu^{2+} 濃度が高い状態が長く維持でき、安定した電圧で放電できたと考えられる。現在のところ、具体的な濃度を求めるには至っていない。充放電効率は①差し込み型、③貼り付け型、②水溶液型の順になった。極板での反応を促進するために充電操作では、銅板から生じる Cu^{2+} の拡散を促す必要がある。一方で放電操作では、 Cu^{2+} を極板付近にとどめておく必要がある。加えて、充放電時に生じる極板表面のわずかな変化による影響を減らす必要がある。これら3つの必要事項を満たしているのは、①差し込み型であったため、最も効率が良くなったと考えられる。

5 結論

本研究において、寒天を電解液に漬け込むことで電解液濃度を定めることができた。ダニエル電池の充放電には、“(A) 充電時 Cu^{2+} の拡散を促しながら (B) 銅板付近に Cu^{2+} を留め、(C) 反応時に生じる金属樹の影響を抑制する必要がある”ことがわかった。今回の実験を通して、これら3つの課題を満たしている方法は、①差し込み型であると結論した。

6 今後の展望

今回の実験では寒天中の硫酸亜鉛濃度は統一することができた。しかし金属樹の形成より、極板と寒天の接点に変化が生じてしまう可能性が生まれた。この課題を解決するために、寒天の濃度を低くしたり、増粘剤としカルボキシメチルセルロースナトリウムを加えた水溶液を使用したりして、適度な流動性を持たせることを考えている。やわらかい寒天や粘度の高い液体中に金属樹を形成させ、極板との接点に変化が生じにくくなるのではないかと予想している。

7 参考文献

- (1) 静岡県小・中・高等学校児童生徒 理科研究発表論文（2019年版）110～114 ページ
- (2) 化学と教育 68巻2号（2020年）