

疑似濃淡電池の起電力とその利用について

静岡県立清水東高等学校
自然科学部化学班 2年 門奈康成 石井日菜 中谷駿杜

1 序論

濃淡電池とは、同種の金属電極をそれぞれ濃度の異なるその金属塩の溶液に浸し、両溶液を塩橋等で接続した電池である。この濃淡電池は、双方の電解質対溶液の濃度差が解消される方向に進む酸化還元反応を利用して発電する電池であり、反応の際に電極を消費する。

これに対して、濃淡電池の両電極を溶質の陽イオンとは異なる金属に取り換えた疑似的な濃淡電池（両電極は共通の金属を用いる）を作製し、起電力を測定したところ、濃淡電池とは起電力の正負が逆になるという興味深い結果が先行研究で報告されている。参考文献①

また、この疑似的な濃淡電池は、発電の際に金属電極を消費しないという、濃淡電池とは明らかに異なる特徴を示すことが分かった。私たちは、これらの独特な特徴を示す疑似的な濃淡電池（以下、疑似濃淡電池と呼称）に興味を持ち、その反応機構と利用方法を模索すべく研究を進めることにした。

2 目的

疑似濃淡電池が濃淡電池とは逆の起電力を示す原理を知るため、疑似濃淡電池の反応機構を探る。また、疑似濃淡電池の応用方法を模索する。

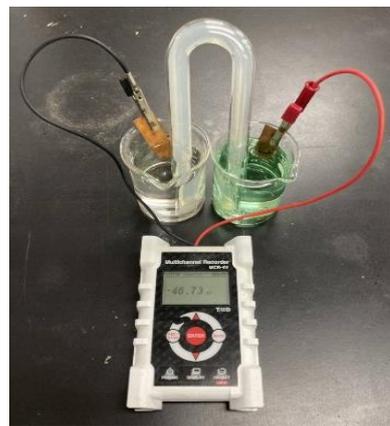
3 実験

疑似濃淡電池が濃淡電池とは逆の起電力を示すことを確かめるため、確認実験を行った。

【確認実験】 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、金属電極を浸し、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 毎秒 3 分間起電力を計測した。そのうち、起電力が定常的になり、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, Zn を、両電解質には NaCl, KCl, CuCl₂, FeCl₂, ZnCl₂ を使用した。

結果 それぞれ右の表 1 の結果を示した。

考察 電解質が電極の金属の金属塩であるのが濃淡電池、そうでないものが疑似濃淡電池である。表を見ると、濃淡電池の場合のみ測定結果は正になり、それ以外の場合は測定結果は負になっていることが分かる。よって、疑似濃淡電池が濃淡電池とは逆の起電力を示すことが確かめられた。



写真① 測定の様子

表 1. 確認実験の結果 (単位:mV)

	NaCl	FeCl ₂	KCl	CuCl ₂	ZnCl ₂
Cu	-194	-56	-199	+61	-133
Fe	-145	+140	-161	-	-103
Zn	-92	-40	-73	-	+175
Al	-101	-188	-125	-	-111

疑似濃淡電池が濃淡電池とは逆の起電力を示すことが確認できたので、ここからは疑似濃淡電池の反応機構を探っていく。

先行研究において、疑似濃淡電池の反応機構について次のような仮説が最終的に立てられた。

- 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へ移動する。
 - ③ 濃度が高い溶液は①で塩化物イオンが塩素になったことにより、正に傾く。
 - ④ ③により、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。
- という仮説が立てられた。

この仮説が正しいならば、

- A 薄い方の溶液は反応に関わらないため、脱イオン水に置き換えても電池は機能する。
- B 塩化物イオンが単体になるため、反応後の濃い方の溶液から単体の塩素が検出される。
- C 水が電子を受け取るならば、水酸化物イオンが発生し、薄い溶液が塩基性になる。
- D 陽イオンが塩橋を移動しているので、反応後の塩橋から陽イオンが検出される。

という事実が成り立つはずである。これらA～Dを検証するため実験 i ～実験 iv を行った。

【実験 i】 Aを検証するため、薄い方の電解質水溶液を脱イオン水に置き換えて、確認実験と同様に疑似濃淡電池を作製し、起電力を測定した。

結果 それぞれ右の表 2 の値を示した。

考察 いずれも確認実験の結果の値と同程度の起電力が確認されるため、疑似濃淡電池の

薄い電解質水溶液を脱イオン水に置き換えても電池は機能することが分かった。よって、Aは検証された。また、薄い溶液側に水しか無い状態で疑似濃淡電池が機能したことから、疑似濃淡電池において電子を受け取るのは水である可能性が高いと分かった。

表 2. 実験 i の結果 (単位:mV)

	NaCl	FeCl ₂	KCl	CuCl ₂	ZnCl ₂
Cu	-231	-58	-210	+63	-138
Fe	-144	+141	-162	-	-105
Zn	-110	-42	-73	-	+172
Al	-121	-188	-126	-	-110

【実験 ii】 Bを検証するため、確認実験と同様に電解質:NaCl 電極:Cu で疑似濃淡電池を作製し、30 分間放電させた後、濃い電解質水溶液に残留塩素検出薬であるDPD試薬を加えた(写真②)。

DPD試薬とは、単体の塩素を検出すると薄赤色に呈色する試薬である。また、対照実験として、30 分間放置した 1.0mol/L NaCl 水溶液にも同様にDPD試薬を加えた(写真③)。



写真② 写真③
写真②、③ 残留塩素の検出実験

結果 写真②③から、反応を経た溶液のみ薄赤色に呈色した。これは、DPD試薬が単体の塩素を検出したことを意味している。よって反応を経た溶液のみに単体の塩素が存在することが分かる。



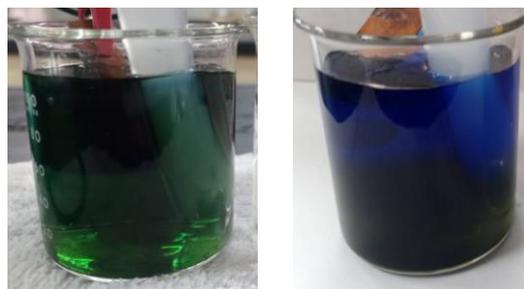
写真④ → 写真⑤
写真④、⑤ フェノールフタレイン溶液の変化

考察 反応を経た溶液のみに単体の塩素が存在していたので、Bは検証できた。

【実験 iii】 Cを検証するため、電解質:NaCl 電極:Cu で疑似濃淡電池を2つ作製し、薄い方の溶液に、1つはフェノールフタレイン溶液、もう1つはBTB溶液をそれぞれ加えた後に放電し変化を観察した。

結果 前頁の写真④⑤はフェノールフタレイン溶液を加えた場合の反応の前後、右写真⑥⑦はBTB溶液を加えた場合の反応の前後を比較したものである。

考察 フェノールフタレイン溶液が薄赤色の呈色を示し、BTB溶液がが中性を示す緑色から塩基性を示す青色に変化したことから、いずれの試薬を用いた場合も塩基性への変化が確認できた。よって、Cは検証できた。



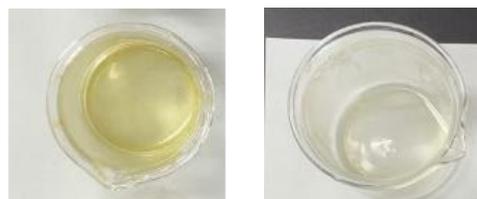
写真⑥ → 写真⑦

写真⑥、⑦ BTB溶液の変化

【実験 iv】 Dを検証するため、電解質:FeCl₂ 電極:Cu で確認実験と同様に疑似濃淡電池を製作し15分放電させた後、使用した塩橋を加熱して融解させ水酸化ナトリウム水溶液を加えた(写真⑧)。対照実験として15分間1.0mol/L FeCl₂水溶液に端を漬けた塩橋に同様の処理をした(写真⑨)。

結果 右の写真⑧⑨のように、放電させたときの塩橋は緑色に呈色した。一方で、放電させていないときの塩橋は呈色が見られなかった。

考察 写真⑧の呈色は、色調から水酸化鉄(II)の沈殿であると考えられる。これは、鉄(II)イオンが存在する溶液に水酸化ナトリウムを加えたことで水酸化鉄(II)の沈殿が生じたものであると考えられる。つまり、この水酸化鉄(II)の沈殿は溶液中の鉄イオンの存在を意味している。よって、Dは検証された。



写真⑧

写真⑨

写真⑧、⑨ 鉄イオンの検出実験

以上、実験 i から iv を行い、**ABCD** 全てにおいて、矛盾しない検証結果が得られた。

よって、この仮説は今後反応機構の解明を進めるにあたって、十分検討の価値があるものだと分かった。

4 考察

濃淡電池と疑似濃淡電池は、どちらも溶液の濃度差によって起電力が生まれるため、疑似濃淡電池と濃淡電池の起電力が逆になるのは不自然に思える。これについて考えを進めたところ、疑似濃淡電池の反応機構について以下の2つの考察を得た。

まず、濃淡電池では、陽イオンの濃度差を解消する方向に反応が起こり、その過程で電解質の陽イオンと同じ金属電極の消費を必要とする。ところが、疑似濃淡電池電解質の陽イオンと電極の金属が異なるためにこの反応は起こすことができない。そこで、疑似濃淡電池では陽イオンではなく陰イオンの濃度差が解消される方向に反応が進んでいるのではないかと考えた。

これについて反応機構の仮説を見てみると、濃い溶液側では実験 ii で確認したように塩化物イオンが電子を出して単体になっているのに対し、薄い溶液側では陰イオンの増減は無いため、反応と共に陰イオンの濃度差が解消されているというのは正しいと分かる。

もう一つの考察として、実験 i、iii の結果から水が電子を受け取っていると考えられるため、疑似濃淡電池では、塩化物イオンが電子を出しそれを水が受け取る反応が起きているといえる。よっ

て、疑似濃淡電池では水と塩化物イオンが電極としての役割を果たし、それらの標準酸化還元電位の差が起電力を生んでいるのではないかと考えられた。ここで、塩化物イオンが単体になる際の標準酸化還元電位は -1.4V 、水が電子を受け取る際の標準酸化還元電位は -0.83V であることから、この考え方でも疑似濃淡電池の起電力の向きを説明することができる。

これらの考察については、今後検証を進めていきたい。

5 応用方法

ここからは、疑似濃淡電池の応用方法を模索する。疑似濃淡電池の特徴として、「濃度差のある電解質水溶液を用いること」「電極を消費しないこと」などがある。これらの特徴から、海水と淡水を電解質水溶液として用いることで、環境に配慮された発電方法として疑似濃淡電池を利用できるのではないかと考えた。

この応用方法は、濃淡電池を適用した場合、電極に単体のナトリウムを用いなければならないなど原理的に不可能であるため、疑似濃淡電池によってのみ可能である応用方法であるといえる。

まず、海水を用いた疑似濃淡電池は機能するか確かめるため実験ⅴを行った。

【実験ⅴ】 電解質水溶液として海水(お茶の水女子大学湾岸生物教育研究センター製)、電極に銅を用いて疑似濃淡電池を作製し、起電力を測定した。

結果 平均して約 200mV の起電力を示した。

考察 十分大きな起電力を示したため、海水を用いた疑似濃淡電池には十分応用の可能性があると分かった。

また、この実験で得られた電気エネルギーをもとにして、モーターを回したり、豆電球を光らせることができた。

6 研究の成果

確認実験の結果から、実際に疑似濃淡電池が濃淡電池とは逆の起電力を示すことが確認できた。

実験ⅰ～ⅳの結果より、仮説に基づく**A～D**が検証されたため、仮説は、十分説得力のあるものだと確かめられた。

また、実験ⅰにおいて薄い溶液側に水しか存在しない状態で疑似濃淡電池が機能し、実験ⅲにおいて水酸化物イオンが発生し溶液が塩基性に変化していたことから、塩化物イオンが出した電子を受け取っているのは水である可能性が高いと分かった。

これらの結果から、疑似濃淡電池の反応機構について、

「疑似濃淡電池においては、濃淡電池とは異なり、陽イオンの濃度差ではなく陰イオンの濃度差を解消する方向に反応が進むのではないかと」

「電子を出すのは塩化物イオンであり、電子を受け取るのは水である可能性が高いことから、それらの物質が疑似濃淡電池において電極のような役割を果たし、それらの標準酸化還元電位の差が起電力を生んでいるのではないかと」といった考察が得られた。

また、実験ⅴの結果から、海水を用いた疑似濃淡電池は具体的な応用方法として十分可能性があることが分かった。

7 今後の課題

実験ⅰ～ⅳの結果により一部検証された反応機構の仮説について追加実験を行い、より明確に検証できるようにしたい。また、実験ⅰ～ⅳの結果から得られた考察について、検証実験を行いたい。特に、水と塩化物イオンの標準酸化還元電位の差によって起電力が生まれているのではないかとという考察について、様々な陰イオンを含む電解質を用いて実験することで、陰イオンの標準酸化還元

電位と起電力の間に相関関係があるかどうかについて調べたい。

実験Ⅴの結果より実用の可能性があることが分かった、海水を用いた疑似濃淡電池について、電池の構造等の技術的な改良を進め、応用方法を具体的で効率的なものにしたい。

8 参考文献・参考 web

①「疑似濃淡電池の起電力」静岡県立清水東高校 自然科学部化学班 (2019)

<https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/R1/193060.pdf>