

〈第 29 回 山崎賞〉

14 高性能ダニエル電池 ～電解質溶液の最適濃度～

静岡県立浜松北高等学校 物理・化学部 化学班
1年 高瀬 伶音 他二名

1 動機

右図の塩橋を用いたダニエル電池は、電圧計を両極に接続すると起電力 1V、電流計の針がわずかに振れる微弱な電流が測定された。しかし、モーターを接続すると全く回らず、そこで電圧を測定するとほぼ 0V になった。なぜ、そのようなことが起こるのか原因を解明し、モーターを回せる効率の良いダニエル電池を製作しようと考えた。

2 目的

モーターを回すことのできるダニエル電池の作成。

3 研究内容

次の A、B の研究を行なった。

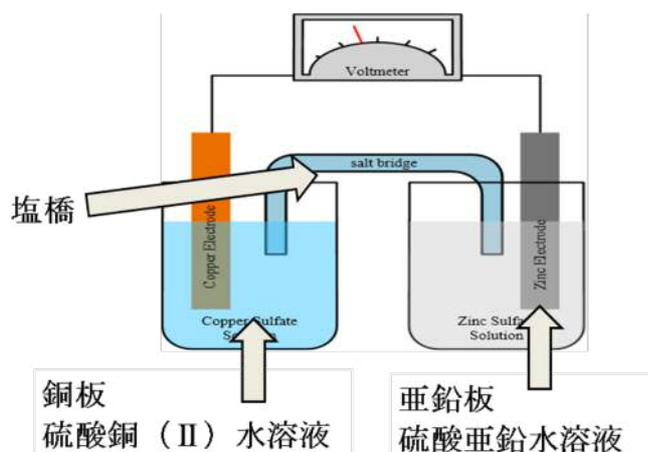
- 研究 A ダニエル電池の内部抵抗の低減
- 研究 B 電解質水溶液の最適濃度

【研究 A】 ダニエル電池の内部抵抗の低減

溶液量を多くする、極板を大きくする、塩橋を大きくする、などの工夫をしても内部抵抗を低減できなかった。

(1) 実験方法

- (1) ビーカーと素焼きの代わりにセパレーターとして半透膜を用いる。半透膜はビスキングチューブの膜を用いた。
- (2) 金属板を磨き、ろ紙に電解質 (CuSO_4 と ZnSO_4) を浸し電極に巻きつける。
- (3) 内部抵抗の測定を行う。



(2) 結果

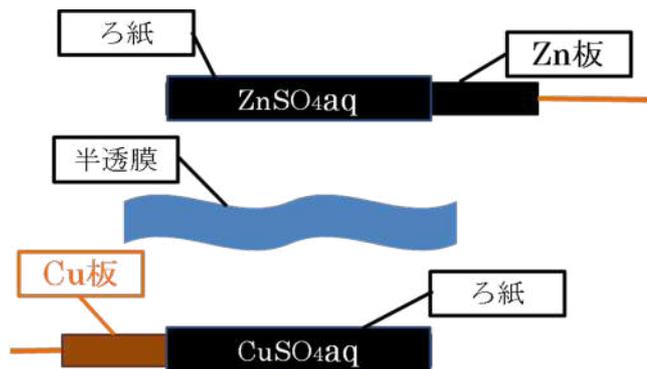
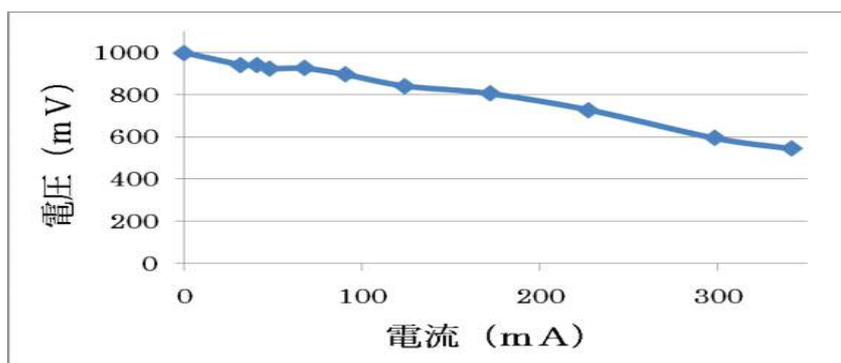


図1 半透膜を用いた薄型ダニエル電池(左は写真、右は模式図)

上の図1のような厚さ 5.0mm の薄型ダニエル電池が製作できた。
この薄型ダニエル電池では、塩橋を用いたダニエル電池では回転できなかったモーターを回転させることができた。このときの電圧降下のグラフである。ここから内部抵抗を測定したところ、 1.5Ω となり、以前のものの $1/550$ に、乾電池の $2/3$ に改善することができた。
また、塩橋を用いたものの約 600 倍の電流を取り出せた。さらに、ダニエル電池の効率を上げるため最適な電解質溶液の濃度を探求した。



グラフ2 薄型ダニエル電池の内部抵抗

(3) 考察

塩橋を用いた電池のようにビーカーに電解質溶液を入れて電池を製作すると、水溶液の体積、ビーカーの幅の分、電極間距離は長くなってしまいます。そこで、ビーカーを使用しない方法を考えたが、従来の塩橋のように、寒天やろ紙を使用したものでは、電極間距離を短くしようとしても限界があり、極限まで短くすることは、物理的に無理である。

そもそも塩橋は、硫酸イオンを、硫酸銅水溶液から硫酸亜鉛水溶液に移動させ、両電解質水溶液のイオンのバランスを保つ、という働きをしている。

そこで、素焼き版を使ったダニエル電池から、ヒントを得て、素焼き版の代わりに、半透膜が使用できるのではないかと考え、薄型のダニエル電池を製作した。

結果から電極間距離が内部抵抗に強い影響を与え、それを小さくするのは大きな電流を取り出すのに必要不可欠な要因であることが分かった。

電極間距離はイオンの移動速度に大きな影響があると考えられる。水溶液中では電荷が中性に保たれる。しかし実際には、亜鉛板付近では亜鉛イオンが溶けだし、陽イオン濃度が高くなる。塩橋からは陰イオンが供給されるが、亜鉛イオンが溶けだすと陰イオンが供給されるのには、タイムラグがある。また亜鉛板付近と亜鉛板から離れた場所では陽イオン濃度が異なる。そのため、そのため、亜鉛板付近での陽イオンが多くなり、亜鉛は溶けだしにくくなると考えられる。

そこで、極板間の距離を短くすることで、素早くイオンの移動が起こり溶液中の電荷が素早く中世になる。そのため効率よく亜鉛が溶けだし、内部抵抗が小さくなったと考えた。電極間の距離が 0 に近い電池が良いと予想される。

【研究 B】 電解質水溶液の最適濃度

学校で使用している教科書（化学 I 数研出版）には「硫酸銅(II)水溶液の濃度は高く、硫酸亜鉛水溶液の濃度は低く」というあいまいな記述がなされている。しかしその表記では、硫酸亜鉛水溶液の濃度はどこまで薄くてもいいのか、ましてや極限まで薄い純水の 0mol/L でもいいのか、という疑問が残る。そこで、具体的な最適濃度値を探索した。

① 硫酸銅(II)水溶液の最適濃度の探究

(1) 実験方法

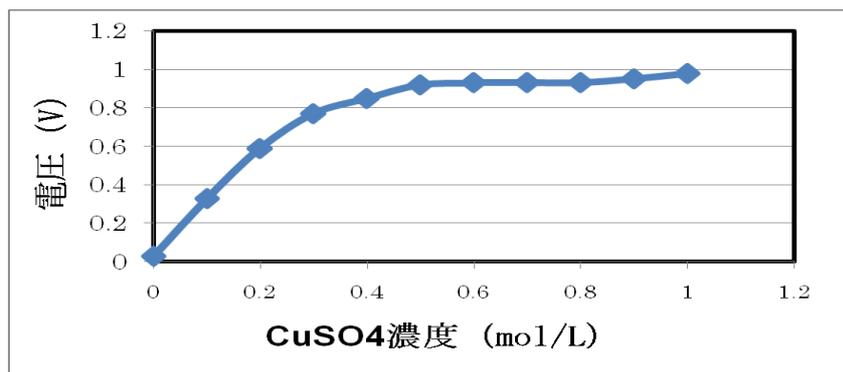
(1) 研究 B の薄型ダニエル電池を用いて硫酸銅(II)水溶液の濃度を 1.0、0.9、0.8…0.0(mol/L) と変える

(2) 電圧センサーを用い 9 分間の電圧を計測。なお、抵抗は 30Ω に固定し、硫酸亜鉛水溶液は 1.0(mol/L)一定とした。

※ここでは、最適濃度を、ダニエル電池の電圧を 0.7V 以上、最も長い時間維持できる濃度と定義する。

(2) 実験結果

下のグラフ 3 から、硫酸銅(II)水溶液の濃度が高い程、長時間高い電圧を得ることができる。硫酸銅(II)水溶液の濃度はできるだけ高く、つまり飽和状態が最適である。



グラフ 3 硫酸銅(II)水溶液の濃度と 9 分間の平均電圧

(3) 考察

硫酸銅(II)水溶液の濃度が高いということは、硫酸銅(II)水溶液中に含まれる、銅イオンの数が多いことと同じである。硫酸銅(II)水溶液中の銅イオンは亜鉛板からの電子を受け取る還元剤の働きをする。銅イオンの量が多いほどこの反応がスムーズに起き、継続される。そのため高い電圧を維持し、電池は長持ちすると考えられる。

② 硫酸亜鉛水溶液の最適濃度の探究

(1) 実験方法

(1) 研究 B の薄型ダニエル電池を用いて、硫酸亜鉛水溶液の濃度を 2.0、1.5、1.0、0.9…0.1、0.01、0.001、0.0 (mol/L) と変える。

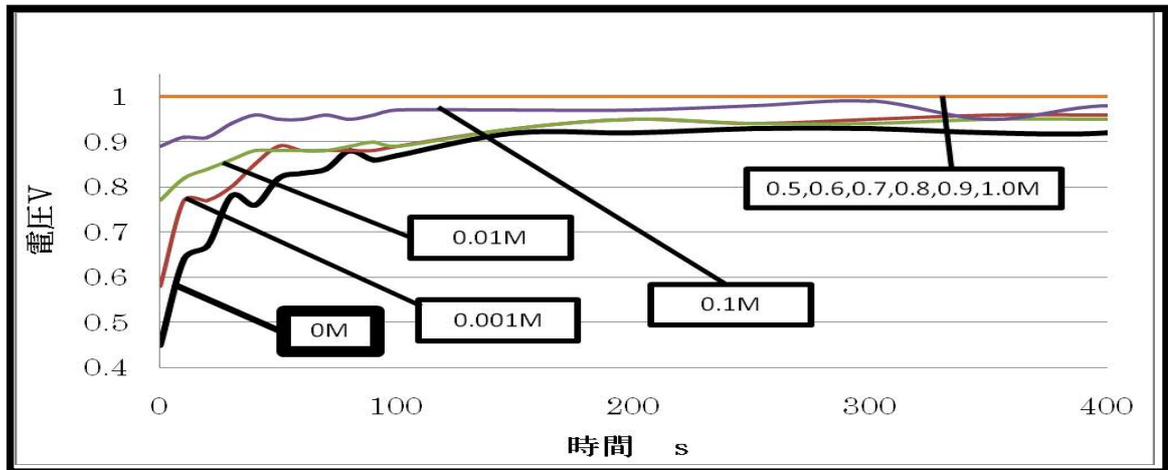
(2) 電圧センサーで 9 分間の電圧をそれぞれの硫酸亜鉛濃度について計測する。なお、30Ω の抵抗を接続し、硫酸銅(II)水溶液の濃度は 1.0mol/L 一定。

実験手法は(1)、(2)と同様で、長時間の電圧の変化を調べる。

(3) 硫酸亜鉛水溶液の濃度は 2.0mol/L、1.0mol/L、0.5mol/L を用いる。

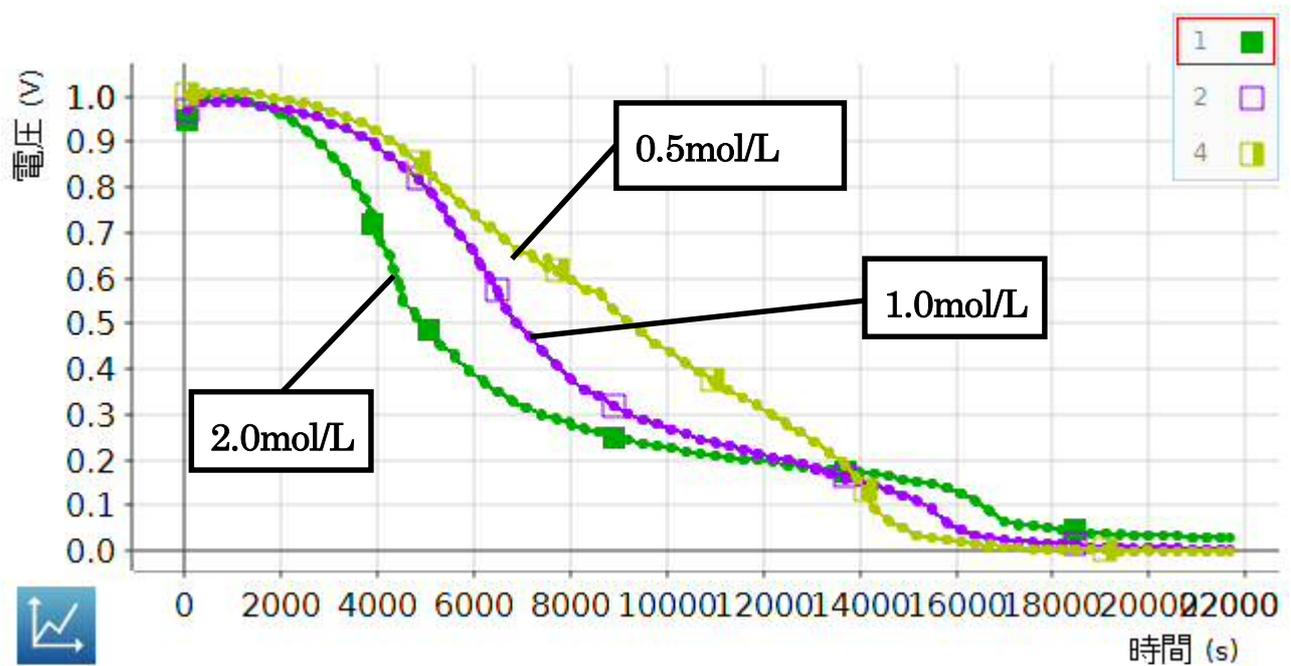
(4) 6 時間の経過電圧を計測する。なお抵抗は 30Ω に固定し、硫酸銅(II)水溶液の濃度は 1.0mol/L 一定。

(2) 結果



グラフ4 様々な硫酸亜鉛水溶液の濃度における、電圧の経時変化

上のグラフ4参照 硫酸亜鉛が低濃度の溶液 (0.4mol/L 以下) の場合、初期電圧が低く、時間が経過するにつれて、徐々に上昇する。2分後には安定した電圧になり、純水(0mol/L)でも電圧が生じた。しかし、高濃度の溶液 (0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0mol/L) が記録した1Vには達しない。



グラフ5 硫酸亜鉛水溶液の濃度変化による電圧降下の違い

上のグラフ5参照 0.5mol/L 以外の濃度では、初期電圧はどれも 1V 近くを記録したが、長時間電圧を維持することができず、0.5mol/L より早く、電圧が降下する。

このことから、最適濃度は0.5mol/Lであると判断した。

(2) 考察

(ア) 0.4mol/L 以下の低濃度の場合について

0.4mol/L 以下の希薄溶液では初期に 0.6~0.8V と低い電圧から 150 秒程で 0.9V と電圧が上昇した。一般的に亜鉛は亜鉛板付近に硫酸イオンが多いと溶けやすい。このことから、硫酸亜鉛水溶液の濃度が低いと、初期に亜鉛が溶け出しにくく、大きな電圧が得られないということが分かる。しかし、一度亜鉛が溶けたすと、硫酸銅(II)水溶液の方から半等膜を通して、硫酸イオンが供給され、硫酸亜鉛水溶液の濃度が徐々に高まり、それにつれて電圧が上昇する。

実験をする前、硫酸亜鉛水溶液の濃度が 0mol/L の純水では電圧は生じないと思っていたが、純水を用いても初期電圧は 0.45V を示し、徐々に電圧は高くなり 180 秒後には最大値 0.9V を計測した。しかし、本当の超純水ならば水のイオン積で表せられるだけのイオンしかないため、亜鉛が溶けだすか疑問が残る。私たちが用いた純粋はイオン交換水であり、空気中の二酸化炭素が純水に溶け込み、わずかに酸性を示し、亜鉛板から亜鉛が溶けだした可能性は否定できない。

(イ) 0.6mol/L 以上の高濃度について

電流が流れると、亜鉛板から亜鉛が溶けだし、硫酸亜鉛水溶液の濃度は上昇していく。そのため、0.6mol/L 以上の高濃度の硫酸亜鉛水溶液を使用すると、すぐに飽和状態に近づき、亜鉛が溶けだしにくくなり、長時間の使用に耐えられないのだと考えられる。

4 研究のまとめ

- (ア) 塩橋を用いたダニエル電池の内部抵抗は、亜鉛板、銅板の表面積を大きくしても、また、硫酸亜鉛水溶液や硫酸銅水溶液の体積を大きくしても、あまり変化しない。
- (イ) ダニエル電池の内部抵抗は、電極間距離を短くすると小さくなる。
- (ウ) ダニエル電池は、硫酸銅(II)水溶液の最適濃度は高濃度の 2mol/L である。
- (エ) 硫酸亜鉛水溶液の最適濃度は 0.5mol/L である。 それ以上の濃度だと、高い電圧を長時間維持できず、それより低い濃度だと、初期電圧が低い。
- (オ) 硫酸亜鉛水溶液の初期濃度が 0.5mol/L より低くても、時間経過とともに電圧は上昇し、2分後には安定する。
- (カ) 硫酸亜鉛水溶液の初期濃度が 0mol/L (純水) でも、初期電圧 0.45V を生じ、2分後以降には、0.9V 以上の電圧を安定して維持できる。

5 展望

電流値も測定し、電池の性能として重要な単位時間に出力できる電力量を求め、さらなる高性能な電池を製作したい。

条件を一定にするため、硫酸に短時間漬けるなどの処理をして、金属板の酸化皮膜を除去したい。

電極の金属板表面を電子顕微鏡で観察し、それが電池の性能にもたらす影響を探りたい。

6 参考文献

- ・電気化学 (丸善株式会社・渡辺正・金村聖志・益田秀樹・渡辺正義著)
- ・新しい電池の化学 (講談社・梅尾良之著)
- ・化学 I 教科書 (数研出版)
- ・物理 I 教科書 (啓林館)