

28. 化学電池におけるネルンスト式の検証

私立浜松日体高等学校 科学研究部

2 年 市田涼香 岡本亘貴 小出 司

柴田虎太郎 高橋統也 牧野竜也

1. 動機・目的

これまでに銅と亜鉛の組み合わせのダニエル電池に着目して溶液の濃度の変化における単極電位の変化の関係を式にした「ネルンスト式」について、実際の測定値からその妥当性を検討し、理論値に達しない理由として、水溶液中のイオン濃度や電極とした金属の種類の影響が大きいことが示唆された。

今回は、ダニエル電池、濃淡電池を利用し、イオン濃度と電池の内部抵抗や、電極に用いる金属の種類が起電力（実験値）に与える影響を調べることを目的とした。

2. ネルンスト式とその検証方法について

ネルンスト式を以下に示した。

$$\text{ネルンスト式} : E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E_0 : 標準酸化還元電位 R : 気体定数 T : 絶対温度 F : ファラデー定数

n : イオンが電極で授受する電子数 $\ln$: 自然対数 $[Ox]$: 酸化型のイオン濃度

$[Red]$: 還元型のイオン濃度（固体は 1 とする。）

＜検証方法＞

ダニエル電池と濃淡電池は電子の授受によって電池が成立していることから、イオンが影響していると考え、水溶液の濃度に着目した。測定した温度をネルンスト式に代入し、理論値を求め実験値と比較し、近い値を示すことと、濃度変化と電極電位差が一定であることを確かめ、ネルンスト式の妥当性を検証することとした。

3. 実験 1 : ダニエル電池放電後の電極表面の SEM 観察と析出物の決定

＜目的＞

電極表面での反応が、起電力低下の原因のひとつであると仮説を立てた。放電後の電極表面を観察、電極での反応を推定し、起電力低下の原因となりうるかを考察することを目的とし、実験した。

＜実験方法＞

0.1mol/L の水溶液を調整し、使用直前に研磨した電極を用いて、ダニエル電池を組んだ。その後電極表面を、その場計測 FE-SEM (JSM-7001F, 日本電子) を用いて観察した。また、表面の元素分析を行った。

＜実験結果＞

溶液と接触し、反応が起こった場所を赤枠で示した。銅板は、やや黒色に変化した。亜鉛板は金属光沢がなくなり、指でこす

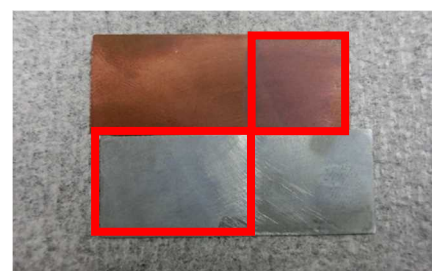
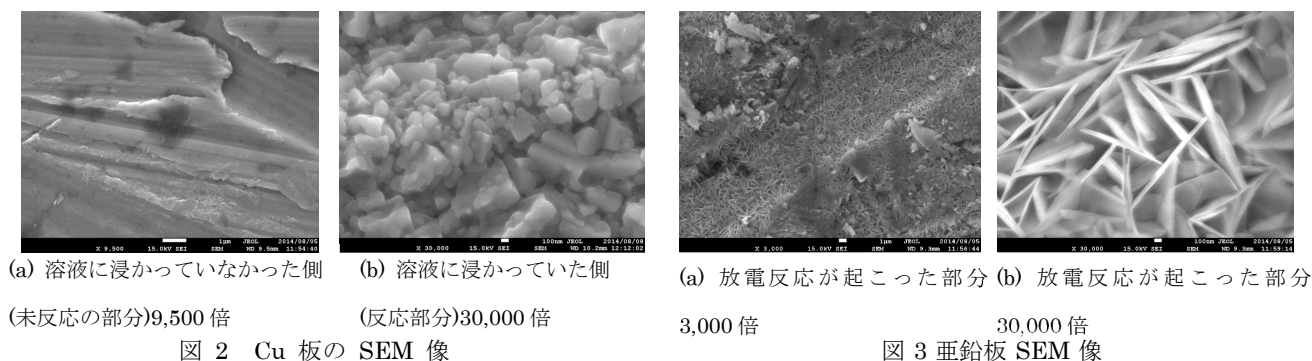


図. 1 放電後の電極

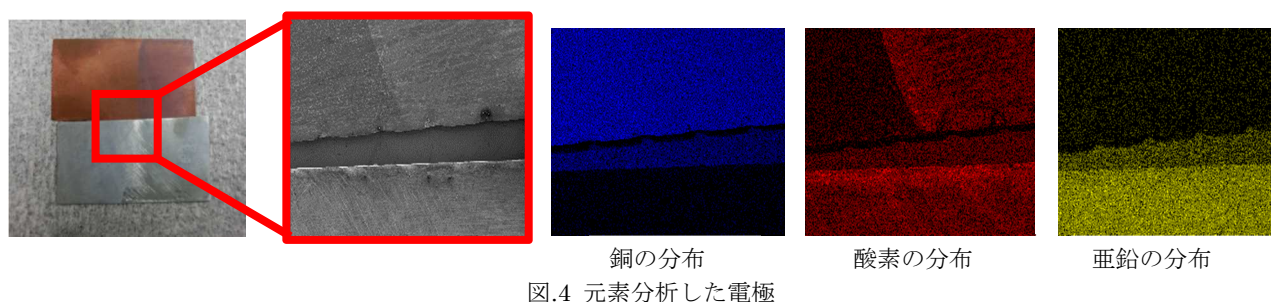
ると、粉のようなものが指に付着した。

銅板の SEM 像を示した (図. 2-a, 2-b)。溶液に浸っていなかった場所では、研磨による微細な溝が確認できただけで、析出物は確認されなかった (図. 2-a)。また溶液に浸っていた場所では、微細なブロック状の析出物を確認した (図. 2-b)。

次に、亜鉛板の SEM 像を示した (図. 3)。溶液に浸かった場所では板状の析出物が確認された。この板状析出物は、電極研磨時にできる溝に多く観察された。



赤枠部分の元素分析し、結果は元素マッピングとして示した。観察結果を以下に示した (図. 4)。



銅板の析出物は銅、亜鉛板の析出物は亜鉛であるということが明らかになった。銅板の溶液に浸かっていた側から酸素の反応が多く見られた。

<考察>

銅板上にブロック状の銅が析出していたことから、ダニエル電池の正極反応 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ が起こっていたことが明らかとなった。また、溶液に浸っていた側の酸素の反応は、銅の析出により表面積が広くなり、酸化されたことによるものであると考えられる。

亜鉛板状に板状の亜鉛が析出していたことから、負極では $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ で表される亜鉛の溶解だけでなく、逆反応 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ が起こっていることがわかった。このことから、 Zn^{2+} が Zn になるときにエネルギーを消費していると考えることができ、起電力低下の一因であることが示唆される。

4. 実験 2：水溶液中のイオン濃度と起電力、内部抵抗の関係

<目的>

昨年までの研究で高イオン濃度の水溶液を用いた場合、起電力がネルンスト式から算出される値に近づき、水溶液のイオン濃度は、ダニエル電池の起電力（端子電圧）に影響すると分かっている。この影響を具体的に数値化する試みとして、ダニエル電池の内部抵抗を測定し、考察することを目的とした。

<実験方法>

1.0 mol/L の硫酸亜鉛水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を 10 倍ずつ希釈し、 1.0×10^{-5} mol/L の水溶液まで調整した。調整した水溶液を用いてダニエル電池を組み、抵抗の大きさ R を変えながら電流 I とダニエル電池の端子間電圧 V を測定した (図. 5)。測定した I と V の関係をグラフ化し、それらの近似直線を求め、 y 切片と傾きから起電力 E と内部抵抗 r を決定した。

<実験結果>

実験から求めた起電力を表とグラフで示した (図. 6)。

起電力は硫酸銅(Ⅱ)水溶液の濃度が高いと大きな値を示した。しかしながら、すべての濃度パターンで、ネルンスト式から求められる起電力の値 (図. 7) とは異なる値となった。

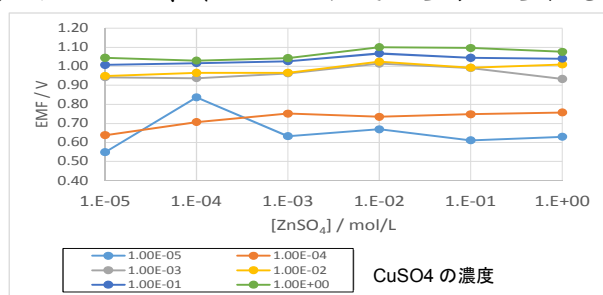


図. 6 起電力 (実験値)

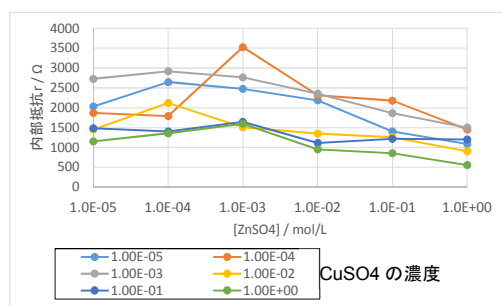


図. 8 内部抵抗 (実験値)

表. 1 起電力変化の割合
(硫酸銅(Ⅱ)固定)

[CuSO4]	起電力変化 mV
1.0.E+00	12
1.0.E-01	8.3
1.0.E-02	12
1.0.E-03	4.8
1.0.E-04	20
1.0.E-05	-6.9

表. 2 起電力変化の割合
(硫酸亜鉛固定)

[ZnSO4]	起電力変化 mV
1.0.E+00	90
1.0.E-01	95
1.0.E-02	90
1.0.E-03	82
1.0.E-04	55
1.0.E-05	102

図. 5 起電力および内部抵抗の計測

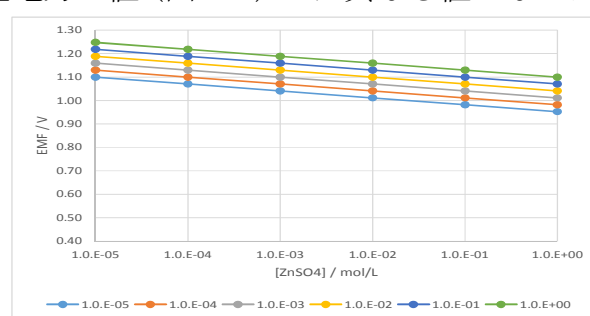
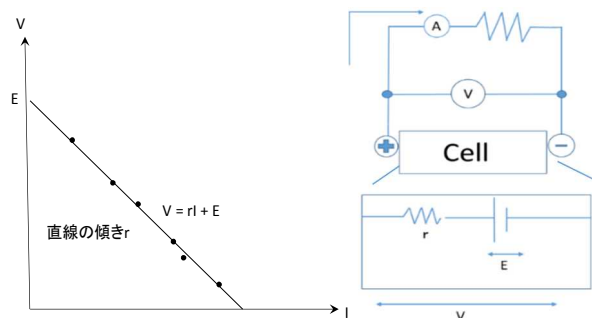


図. 7 起電力 (理論値)

次に、内部抵抗の値を示した (図. 8)。

各水溶液の濃度が小さければ、内部抵抗が大きいという傾向が明らかとなった。

<考察>

起電力の実験値は、昨年までの研究結果と同じ傾向である。水溶液の濃度が 10 倍になると、起電力の値は 30 mV 程度変化し、グラフの傾きとして理解することができる。実験値は、わ

ずかに右上がりのグラフとなっているが、ほぼ一定であると読むことができる。硫酸銅(Ⅱ)水溶液の濃度を一定とし、硫酸亜鉛水溶液の濃度を变化させた場合、理論値を再現することはできなかった (表. 1)。また、硫酸亜鉛水溶液の濃度を一定にした場合も、同様の結果となった (表. 2)。

このような結果となった原因の一つ

に、低濃度水溶液を使用した場合の起電力の小ささにあると考えられる。イオン濃度が低

いことが、電極での反応が起こりにくくさせ、それが内部抵抗に寄与し、取り出せるエネルギーが減少したと推定できる。

また、基準とする極を変えると、変化の様子が大きく変わることから、金属の種類による起電力や内部抵抗への影響も考慮する必要があると考えることができる。

実験3：濃淡電池の水溶液濃度と起電力、内部抵抗の関係

<目的>

ダニエル電池では、二種類の金属を電極に用いているため、金属の種類に関する影響を考えることができなかった。そこで濃淡電池を組み、金属の種類を一つにすることで、金属の種類による起電力や内部抵抗への影響を考察できるのではないかと考えた。

<実験方法>

硫酸亜鉛水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を用いた濃淡電池を組み、実験2と同じく起電力と内部抵抗を測定。

<実験結果>

まず、ネルンスト式から導かれる起電力の理論値を示した(図. 9)。

ネルンスト式によれば、正極／負極の水溶液濃度比が10毎に、起電力の値が30 mV程度変化する。ダニエル電池と同様、これはグラフ化したときの、近似直線の傾きに相当する。

亜鉛 - 硫酸亜鉛水溶液で構成された濃淡電池の起電力を示した(図. 10)。

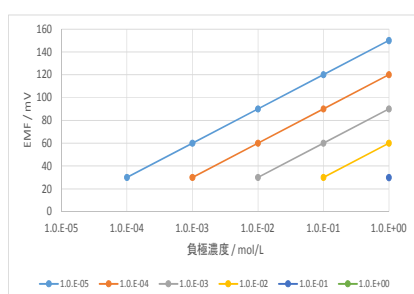


図. 9 起電力(理論値)

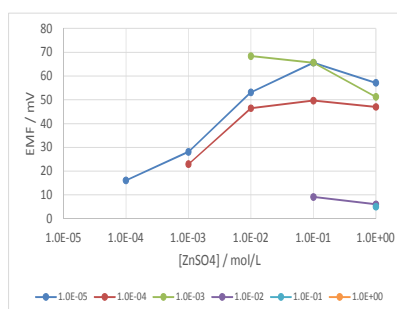


図. 10 起電力(実験値)

濃度比が大きくなるにつれ、起電力が大きくなる傾向が読み取れた。しかしながら、起電力の大きさは、理論値に達することはなく、減少傾向である区間も確認できた。

次に、内部抵抗の値を示した(図. 11)。

ダニエル電池と同様、低濃度の水溶液の使用時、内部抵抗の増大傾向が読み取れる。

銅 - 硫酸銅(Ⅱ)水溶液で構成された濃淡電池の起電力を示した(図. 12)。

この構成では、理論値と同様の傾向を確認したが、起電力の値が理論値を超えた場合が多かった。

次に、この構成での内部抵抗の値を示した(図. 13)。今回測定した他の構成の電池と同じ傾向であることを確認した。

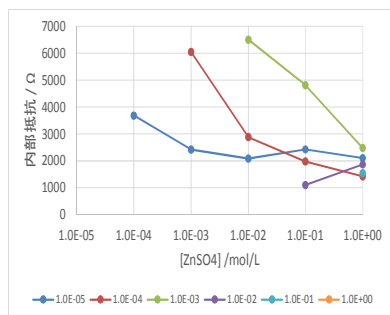


図. 11 内部抵抗(Ω)(実験値)

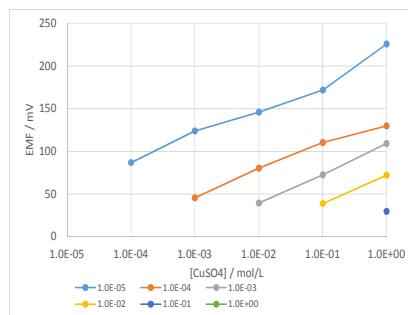


図. 12 起電力(実験値)

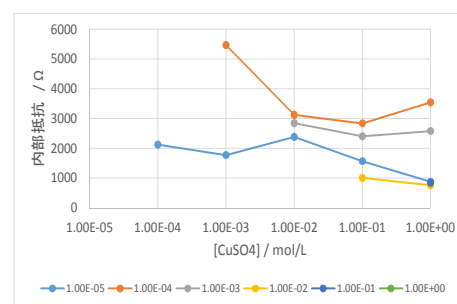


図. 13 内部抵抗(Ω)(実験値)

< 考察 >

表. 11 起電力変化の割合
(亜鉛 - 硫酸亜鉛水溶液固定)

[ZnSO ₄]	起電力変化 mV
1.0E-02	-3
1.0E-03	-9
1.0E-04	8
1.0E-05	12

表. 12 起電力変化の割合
(銅 - 硫酸銅(II)水溶液固定)

[CuSO ₄]	起電力変化 mV
1.0E-02	33
1.0E-03	35
1.0E-04	28
1.0E-05	32

ダニエル電池と同様に起電力の近似直線の傾きを算出し以下に示した(表. 11、表. 12)。

銅 - 硫酸銅(II)水溶液型の濃淡電池では起電力変化が、30 mV 程度であり、ネルンスト式をよく再現していることがわかった。一方で、亜鉛 - 硫酸亜鉛型では、まったく再現できていない。

この結果は、金属の種類による起電力への影響を表しており、亜鉛電極板上で反応式に表されていない、複雑な反応が起こっていると推定できる。二種類の濃淡電池の内部抵抗を比較しても、亜鉛 - 硫酸亜鉛型のほうが高い傾向にある。このことも反応によるエネルギー消費の一因であると推定できる。

5. まとめ

本研究において、イオン濃度が低いことが、電極での反応が起こりにくくさせ、それが内部抵抗に寄与し、取り出せるエネルギーが減少したことをあきらかとした。また、電極に用いる金属の種類が、起電力へ影響することも明らかになった。

今後は、亜鉛板の表面での反応過程を明らかにし、起電力低下の原因を突き詰めていく予定である。問題を解決しながら、ネルンスト式を検証していきたいと考えている。

6. 謝辞

本研究において電子顕微鏡をお貸しくださった静岡大学共同利用機器センターの皆様にこの場をお借りしてお礼申し上げます。

7. 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
- 8) 電気化学測定マニュアル 基礎編 電気化学会 編 丸善出版