

ボルタ電池の起電力が決まる仕組みの検証

静岡県立沼津東高等学校

2年 小西達也 石田岳 植松賢悟 佐野舞桜 杉本海斗

1 研究の動機

限りあるエネルギー資源を効率よく所望のエネルギーに変換する技術の刷新は、環境に調和した社会の実現に不可欠であり、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する電池の研究は今なお全世界で行われている[図表1]。世の中には色々な電池があるが、西洋科学史上初の化学電池はボルタ電池[文献1]であり、亜鉛板を負極、銅板を正極、希硫酸を電解液とし、電気を生み出す。このボルタ電池は、回路を閉じるとすぐ分極して、急速に出力電圧が降下するという問題点があるが、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を投入して減極剤とすると出力電圧が復活することが知られている。文献調査をしたところ、分極して電気が減る原因は水素の発生であり「減極剤によって水素を酸化すれば、銅板表面に水素ガスが付着せず電流は永続する」という説明がなされていた[文献2][図表2]。この説明は本当だろうか。

この報告書にまとめた研究は、沼津東高校での2年間の成果をまとめたものである。私たちの研究目的は、従来なされてきた説明の検証であり、その中で1年目は「酸化剤投入後の起電力復活が水素の除去によらない」ことを見出し、2年目は「起電力降下の原因は水素の発生だけではない」ことを見出した。起電力とは、電池の内部抵抗がなかった場合に想定される出力電圧のことである。

2 研究の方法

起電力を E (V)とし、内部抵抗を r (Ω)とすると、両者の間には「 $V=E-rI$ 」の式が成り立つ。ただし、 V (V)は出力電圧、 I (A)は電流である。負極で亜鉛の溶解 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ が起き、正極で水素の発生 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ が起きている場合、起電力 E の理論値は0.76 Vであり、出力電圧はこの値を超えないはずである。私たちの研究では、ボルタ電池を作成し、条件を変えて、出力電圧の時間変化を測定した。これを起電力の理論値と比較し、実際のボルタ電池で何が起きているのか推測する手掛かりとした。

3 研究の成果

起電力復活の仕組みを調べるため、次の実験をした。

表面を研磨・洗浄した亜鉛板と銅板を0.1 mol/L 希硫酸 200 mL に浸し、ボルタ電池の出力電圧の時間変化を測定すると、1分以内に分極して出力電圧が0.76 V 未満になった[図表3][図表4]。測定開始から60秒が経ったところで0.1 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液 10 mL を投入すると、出力電圧が復活し、1.1 V に近い出力電圧を記録した[図表3]。より濃度が薄い0.01 mol/L 水溶液および0.001 mol/L 水溶液では出力電圧の復活する山が小さくなった[図表3]。放電をそのまま続けると、電解液の色が変化し、過マンガン酸カリウムの赤紫色が薄くなり、使用済みの電解液からは銅(Ⅱ)イオンが検出された。同様の結果は、酸化剤である過マンガン酸カリウムを二クロム酸カリウムに代えても得られており、投入後に1.1 V に近い出力電圧を記録した。また、放電をそのまま続けると、電解液の色が変化し、二クロム酸カリウムの橙色がクロム(Ⅲ)イオンの緑色と混ざったような褐色に変化した。

また、起電力降下の仕組みを調べるため、次の実験をした。

酸化銅(Ⅱ)は銅を加熱すると得られるが、空気中に放置した銅の表面にも微量存在する。ガスバ

一ナーで加熱し表面を酸化銅（Ⅱ）にした銅板、微量の酸化銅（Ⅱ）が付着したままの銅板、研磨・洗浄して可能な限り酸化銅（Ⅱ）を取り除いた銅板を用意[図表 5]し、出力電圧の時間変化を測定した。すると、酸化銅（Ⅱ）が多いほど 1.1 V 近い出力電圧を保っており、酸化銅（Ⅱ）が少ないほど出力電圧が早く降下した[図表 4]。銅板を銀板に代えたボルタ電池では、出力電圧の初期値が 0.76 V に近かった[図表 6]。銀は空気中に放置しても酸素と反応しない。

4 考察の各項目

起電力復活が水素の除去によるものだとすれば、酸化剤投入後の出力電圧は 0.76 V を越えないはずである。しかし、実際に出力電圧を測定してみるとそうならなかった。このことから、起電力復活は、水素ではなく酸化銅（Ⅱ）の生成によるものであり、正極の反応が $\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ に変わっているのだと考えられる。この場合、起電力の理論値は 1.1 V となり、私たちの実験結果と一致する。起電力降下は複数の現象によるものであり、まず 1.1 V から 0.76 V への降下は銅板表面に付着していた酸化銅（Ⅱ）の消費により起こると考えられる。0.76 V 未満へ降下する理由は未検証であり、今後の研究課題としたい。

5 今後の展望

高校化学の教科書や参考書にある記述を検証し、実際のボルタ電池ではもっと複雑な現象が起きていることを示すことができた。ボルタ電池について世の中で言われていることは、根拠となる実験が示されておらず、インターネットだけでなく書籍でも説明のされ方が統一されていない。

ボルタ電池の起電力が 0.76 V 未満になる原因はやはり水素だろうと考えている。この仮説の検証は、水素とは反応するが、銅とは反応しない物質があれば、できるはずである。現在、シクロヘキセンのようなアルケンを電解液に投入して出力電圧の時間変化を測定する実験をしており、条件検討中である。

6 参考文献

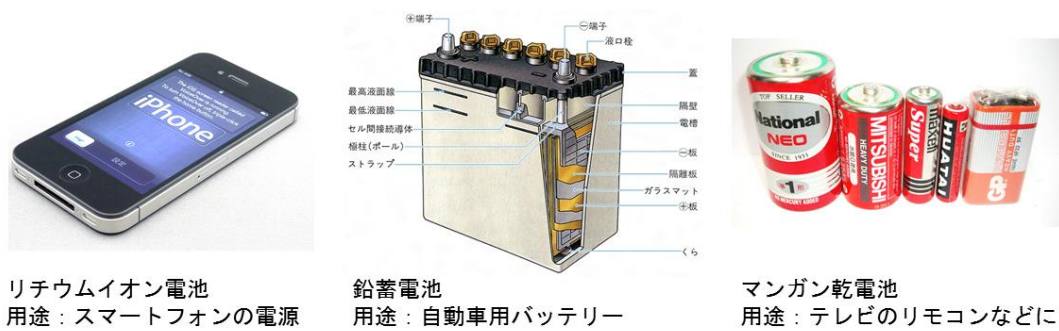
[文献 1] Alexander Volta, “On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds.” *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* (1800)

[文献 2] 数研出版『新化学 I B・II』（1996）

7 謝辞

この研究を行うにあたり、理科教諭の吉田亮祐先生には、丁寧な指導と的確なアドバイスをいただきました。沼津東高校の実験助手である杉本由佳子先生には、実験試薬や実験器具の準備でご協力をいただきました。沼津東高校の教育環境と、研究を支えてくださったすべての皆様に感謝します。

8 図表



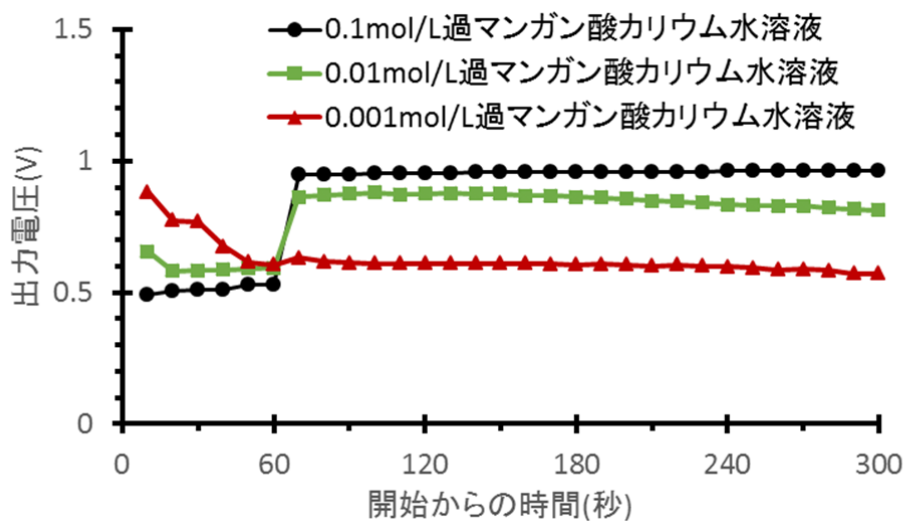
[図表 1] 世の中にはいろいろな電池があり、高機能化を目指して今なお全世界で研究されている。

▶電流が弱くなるのをどう防ぐか

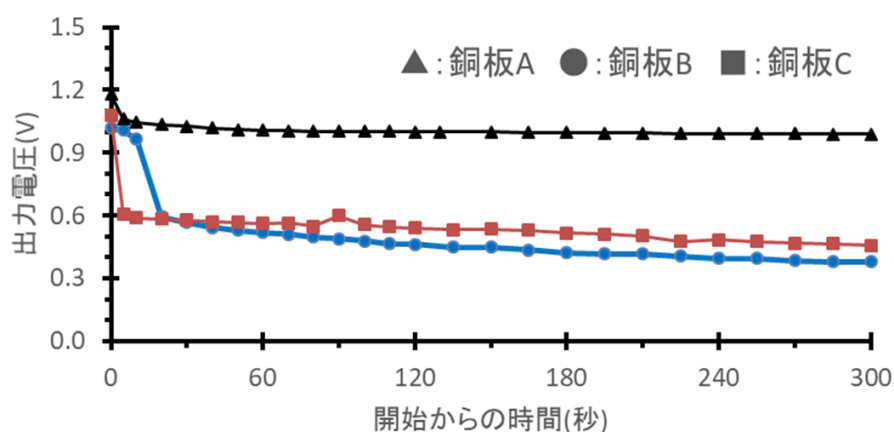
銅極上での反応 $2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H \rightarrow H_2$ によって、水素の分子(H_2)が生成しないようにするためには、希硫酸中に適当な酸化剤を入れておけばよい。このような酸化剤を 減極剤(消極剤) という。減極剤によって水素を酸化すれば、銅表面に水素ガスが付着せず、電流は永続する。

減極剤として、硝酸(HNO_3)、二クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)、過酸化水素(H_2O_2)、酸化マンガン(IV)(MnO_2)などが用いられる(次項で学ぶ乾電池には、酸化マンガン(IV)が用いられている)。

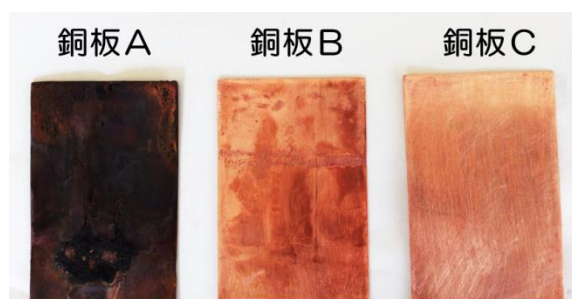
[図表 2] 教科書出版会社による昔の参考書[文献 2]の記述。分極の仕組みに触れながら、ボルタ電池の電流が弱くなるのをどう防ぐか、文章で説明している。



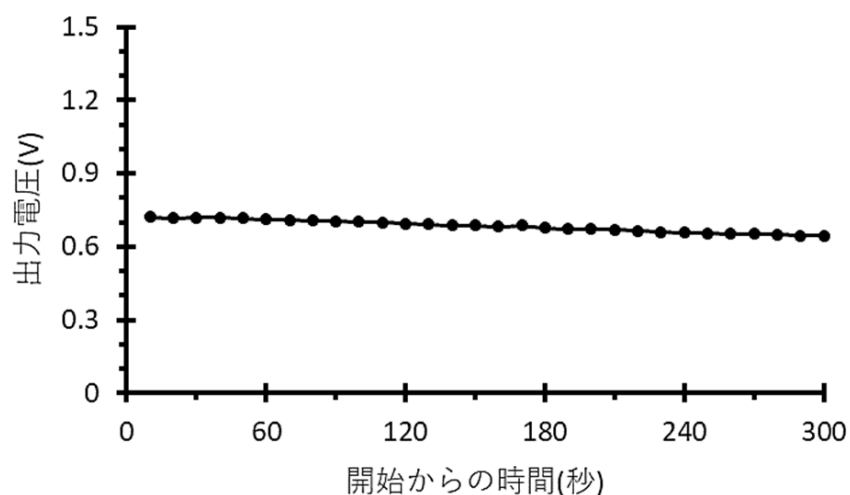
[図表 3] 過マンガン酸カリウム水溶液の濃度による出力電圧の時間変化の違い。出力電圧の測定開始から 60 秒が経ったところで、各濃度 (0.001 mol/L ~ 0.1 mol/L) の過マンガン酸カリウム水溶液 10 mL を加えた。電解液には 0.5 mol/L 希硫酸 200 mL を使用した。外部抵抗は 100 Ω のものを使用した。



[図表 4] 銅板表面に付着した酸化銅（Ⅱ）の多寡による出力電圧の時間変化の違い。電解液には 0.5 mol/L 希硫酸 200 mL を使用した。外部抵抗は 100 Ω のものを使用した。銅板Aはあらかじめガスバーナーで加熱し見た目で黒くなったと分かるほど表面に酸化銅（Ⅱ）を付着させたもの。空気中で加熱すると、銅は酸化銅（Ⅱ）になる。銅板Bは理科室に1年以上放置されていたもの。銅の表面は室温でもゆっくりと酸化銅（Ⅱ）に変化するため、少量の酸化銅（Ⅱ）が付着している。銅板Cは酸化銅（Ⅱ）を可能な限り取り除いたもの。酸化銅（Ⅱ）は塩基性酸化物であるので塩酸で洗い流すことができる。



[図表 5] 銅板A～Cの写真。酸化銅（Ⅱ）は黒色の固体であり、銅は赤色の金属光沢を持つ固体である。銅板Aの表面が最も黒色に近く、銅板Cの表面が最も金属光沢がある。



[図表 6] 銅板の代わりに銀板を使ったボルタ電池における出力電圧の時間変化。初期の値が約 0.7 V であり、そこからゆっくりと値が降下している。電解液には 0.5 mol/L 希硫酸 200 mL を使用した。外部抵抗は 1000 Ω のものを使用した。過マンガン酸カリウムなどの酸化剤は投入していない。