

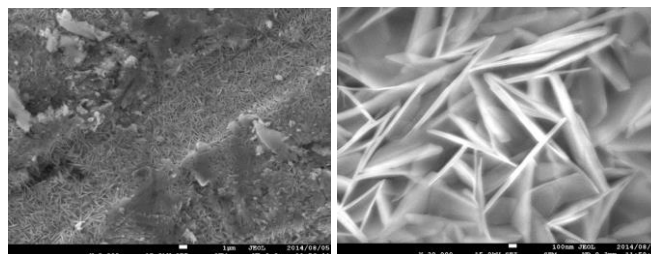
ダニエル電池の二次電池化への試み 第二報

浜松日体高校

科学研究部 2年 野田裕真 渡邊稜太

1 はじめに

本校科学研究部では、5年前からダニエル電池におけるネルンスト式の検証実験を行っている。この研究の過程で、ダニエル電池の負極板である亜鉛板上で、亜鉛の溶解反応と同時に亜鉛の析出反応が起こっていることを確認した(図1)。このことから、“極板上では可逆反応が起こっているため、適切な条件を整えることにより、ダニエル電池の二次電池化が可能である”と、仮説を立て、その実証を試みた。



(a) 放電反応が起こった部分 3,000 倍
(b) 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 水溶液の分解電圧の測定

充電時の電圧条件を決定するために、水溶液の分解電圧の測定をおこなった。

(1) 充電に必要な条件。

ア ダニエル電池の起電力である 1.1 V を超える電圧を加えること。

イ 陰極での銅(Ⅱ)の析出をさせないこと。

ウ 気体発生反応を起こさせないこと。

エ 電池の負極となる亜鉛電極上で、亜鉛イオンが還元され析出すること。

オ 電池の正極となる銅電極が酸化され銅(Ⅱ)イオンとして溶出すること。

(2) 実験方法

0.10 mol/L に調整した電解質水溶液 1.5 mL に電極を浸し、電気回路をつくった。その後、回路に加える電圧を 0.1 V ずつ変化させ、そのときの電流の大きさを測定した。測定した電圧と電流の大きさの関係から分解電圧を決定した(図2)。

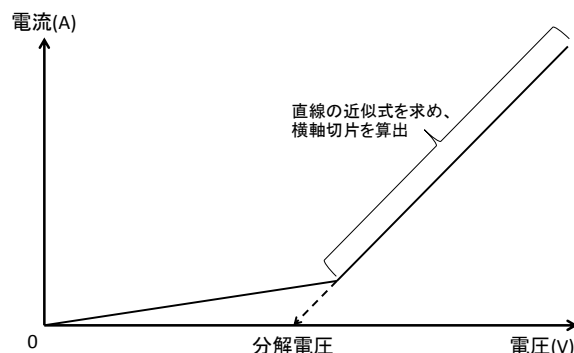


図2 分解電圧の算出

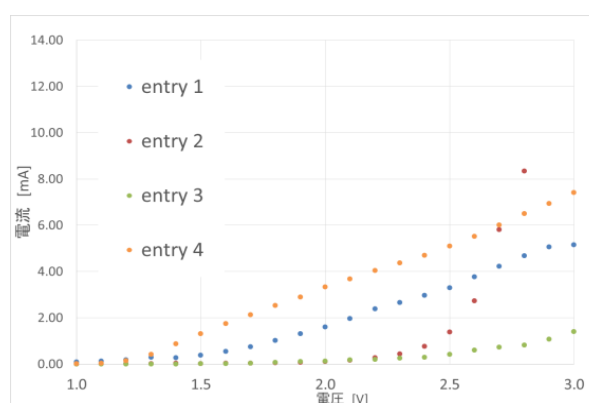
(3) 結果

実験1の結果をグラフと、電解液と電極の種類、算出した分解電圧を表1に示した。entry 3については、グラフ上に2種類の変化が見られたため、それぞれの分解電圧を算出した。また、加えた電圧(1.0~3.0 V)に対しての電流の変化が小さかったため、10.0 V まで電圧を加え、様子を見た。(グ

ラフ 2) entry 4 については、グラフ上に明確な変化が見られなかったため、変化を確認できたときの電圧を分解電圧とした。

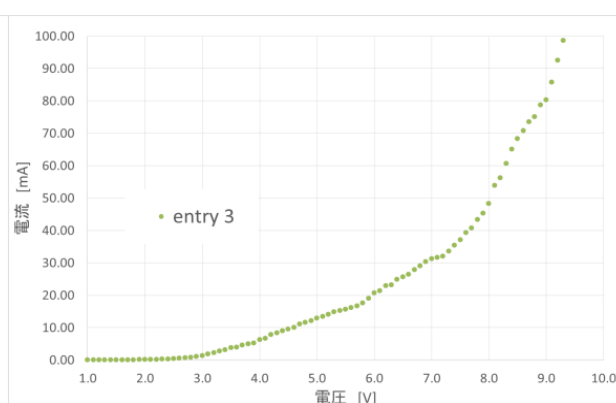
表 1 各水溶液の分解電圧

entry	電解液	電極の種類		分解電圧 [V]	
		陽極	陰極		
1	CuSO ₄	C	C	1.5 この電圧では変化は見られなかった	
2	H ₂ SO ₄	C	C	2.6 気体発生	
3	ZnSO ₄	C	C	2.7 気体発生	6.3 亜鉛析出
4	ZnSO ₄	Cu	C	1.3	陽極での変化は見られなかった
				2.5 亜鉛析出	実験後溶液は青色をしていた



グラフ 1

分解電圧測定結果 (横軸 : 1.0 V – 3.0 V)



グラフ 2

分解電圧測定結果 (横軸 : 1.0 V – 10.0 V)

(4) 考察

entry1 の分解電圧は、1.5 V と算出されたが、電極に変化は見られなかった。しかし、この電圧の前後で、陰極では Cu²⁺ が還元され Cu が析出していることを示している。このことから、1.5 V 前後の電圧を加えることにより、Cu は酸化還元反応を起こすと考えられる。

entry2 と entry3 の結果から、硫酸塩水溶液において、2.6 V 前後の電圧を加えると、水が電気分解され気体が発生することが分かった。したがって、ダニエル電池の充電時に加える電圧の最大値は、2.6 V 前後であるといえる。

entry4 では、2.5 V の電圧を加えたところで、陰極に亜鉛の析出を確認した。測定後の溶液は Cu²⁺ の青色を呈していたことから、陽極の溶出は起こっていることが分かった。しかし、陽極での酸化反応を開始する電圧の大きさまでは確認できなかった。

以上のことより 1.4 V で充電することに決定した。しかし 1.4 V では亜鉛の析出と銅の溶解反応は未確認であったので実験 2 を行った。

3 実験 2 1.4 V の電圧を硫酸亜鉛水溶液に加えたときに起こる変化を調べる

(実験 1) entry4 の構成に対し、1.4 V の電圧を長時間加えたときの電極の変化を調べ、充電電圧の適当性を確認した。

(1) 方法

(実験 1) の entry4 の構成に 1.4 V の電圧を 10 分間加えた。その後、陽極に用いた銅電極の質量変化と陰極に用いた炭素電極の表面の様子を観察した。この実験は、5 回行った。

(2) 結果

陽極の質量変化の結果を示した (表 2)。いずれの場合も、銅電極の質量が減少していた。電圧を加えている間、気体の発生は確認されなかった。

表 2 陽極の質量変化

	entry 1	entry 2	entry 3	entry 4	entry 5
実験前 [g]	1.42	1.34	1.31	1.32	1.34
実験後 [g]	1.37	1.23	1.29	1.30	1.28
質量変化 [g]	0.05	0.11	0.02	0.02	0.06

陰極の表面の様子を示した (図 3)。陰極表面には、亜鉛が析出していた (矢印)。



(a) 実験前後の陰極の様子



(b) 赤枠部分を拡大した写真

図 3 陰極の様子 <(a) の左は実験に用いる別の炭素電極、右は実験後の炭素電極>

(3) 考察

陽極に Cu、陰極に C を用いて、硫酸亜鉛水溶液に 1.4 V の電圧を 10 分間加えたところ、予想の通りの変化を確認した。このことから、1.4 V という電圧は、ダニエル電池を充電する際、用いることができるといえる。

4 (実験 3) ダニエル電池の充電と放電

(実験 1) と (実験 2) の結果を用いて、ダニエル電池の充電と放電を行った。

(1) 方法

100 mL ビーカーに 0.10 mol/L 硫酸亜鉛水溶液 40 mL 入れ、そこに同じ濃度の硫酸亜鉛水溶液 4.0 mL を入れた透析チューブを入れた。透析チューブ内には銅電極を浸し、外には亜鉛電極を浸した。充電前に電流が流れないことを確認した。1.4 V、16 mA で 1 分間充電した後、電子オルゴール (動作電圧 1.2 V ~ 3.6 V) を接続し、60 分間、電流の変化と電子オルゴールの鳴動を記録した。この操作を 3 回繰り返し行い、充放電に関わった電気量から、電池の性質を評価した。

(2) 結果

充電した電池を電子オルゴールに接続したところ、わずかではあるが電子オルゴールは鳴動した。電子オルゴール鳴動時の電流の強さは、0.04 mA で一定であった。結果を表 3 に示した。



図 4 実験装置

表 3 放電時の電流の強さと電子オルゴールの鳴動時間

entry	電流 [mA]	電子オルゴール 鳴動時間 [min]	電気量 [C]	取り出せた電気量 の割合 [%]
1	0.04	45	0.11	11
2	0.04	44	0.11	11
3	0.04	45	0.11	11
平均	0.04	44.7	0.11	11

(3) 考察

充放電は可能であることが分かった。放電時の電流の強さが微弱であった。この原因として、充電時の溶出した Cu^{2+} が少なく、正極での反応が遅くなってしまったことと、負極で可逆反応が起こってしまっていることが、抵抗としてはたらいでしまっていると考えられる。

充電した電気量 (96 C) に比べて、取り出すことのできた電気量は 11% 程度とかなり少なかった。別の反応が起きている可能性があると考えられるが、解明には至っていない。

5 (実験 4) ダニエル電池の放電特性

最大放電時間を決定するため、放電時の電圧と電流の特性を調べた。

(1) 方法

1.0 mol/L の硫酸銅(II)水溶液 10 mL を透析チューブに入れ、1.0 mol/L の硫酸亜鉛水溶液 50 mL に浸した。プロペラ付きモータを負荷とし、放電時の電流と電圧を 15 秒間隔で 22 時間計測した。なお負極には Zn は 0.83 g、正極には Cu は 1.35 g を用いた。測定した電流と電圧をグラフ化し、ダニエル電池の放電特性を調べた。

(2) 結果

負極板である亜鉛は溶け、実験後の亜鉛の質量は 0.50 g と減少した。一方で正極板には銅が析出したため、質量は 1.56 g に増加した。 CuSO_4 水溶液を入れた透析チューブから硫酸亜鉛水溶液に Cu^{2+} が浸透ため、 ZnSO_4 水溶液の色は薄い青色になっていた。負極板上で動画析出しており、ビーカーの底には負極からはがれた Cu が沈殿していた。実験 2 の結果をグラフに示した。



図 5 実験装置



図 6 22 時間後の様子

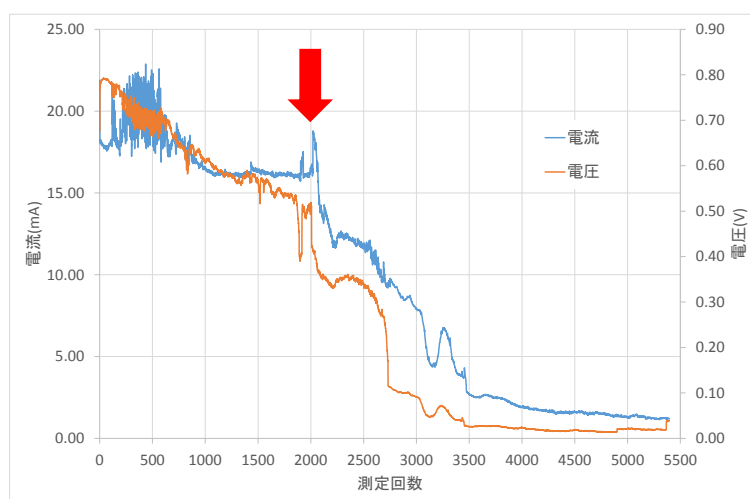


図 7 放電時の電流 (左軸) と電圧 (右軸) の変化

(3) 考察

グラフより、2000 回目の測定のあたり（放電開始後 8.3 時間）で電流と電圧が急激に下がっていることを確認した。この時点でダニエル電池の反応が終了したと考えられる。このことから、現構成では、長時間の充放電には不向きであるといえる。

電流と電圧が急激に下がったのは、反応が進むとともに徐々に負極板が溶解したことと、イオンの浸透・拡散により水溶液の濃度が変化し、電極での反応が起こりにくくなったためである。特に、 Cu^{2+} の浸透により、負極表面に Cu が析出していたことから、 Cu^{2+} が負極での反応を妨げているものであると考えられる。この問題を解決するためには、セロハン膜のような半透膜ではなく、陽イオン交換膜のような機能性半透膜を利用することや Cu^{2+} の拡散を妨げるため水溶液を、高吸水性ポリマーを利用して電解液の流動性を低下させる必要があると考える。

6 結論

本研究において、1.4 V の電圧で充電することにより、ダニエル電池は二次電池化することが可能であることが分かった。しかし、長時間の放電には向かないことや取り出せる電気量が 11% と、二次電池として利用するための課題は多く見つかった。

7 今後の展開

充電電圧や溶液の濃度などの条件を変え、最適な充電条件を決定したいと考えている。また、現在の構成は、長時間の放電に不向きな構成であるため、電解液中のイオンの拡散を制限する工夫を考案していく予定である。その後、複数回の充放電を行った場合の二次電池としての性能を評価していく予定である。

8 謝辞

本研究は（公財）山崎自然科学教育振興会から平成 28 年度研究助成を受け実施しております。

電子顕微鏡観察においては静岡大学共同利用機器センター新村千江先生、友田和一先生にご協力いただきました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

9 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