

濃淡電池の電圧の挙動について

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2 年 清水開 宮田将希

1. 序論

濃淡電池とは、化学電池の一種である。化学電池としてよく知られたものに、陽極と陰極の電極のイオン化傾向の差を利用したダニエル電池がよく知られている。しかし、両極に同じ金属を用いた場合にも、電解質の濃度が異なる場合には電池として用いることができる。例えば、下図 1 のように、電極に銀、電解質溶液に濃度の異なる硝酸銀水溶液を用いた時、低濃度側の水溶液に、電極の銀が電子を放出し、銀はイオン化して溶出する。一方、高濃度側の水溶液では、電極をつなぐ回路から流れてきた電子を、水溶液中の銀イオンが受け取り、金属状態の銀として析出する。結果として、電解質溶液の濃度差を解消する方向に反応が進む。この反応は、電解質溶液の濃度差があつてこそその反応なので、濃度差が無くなれば電池としての機能を失う。

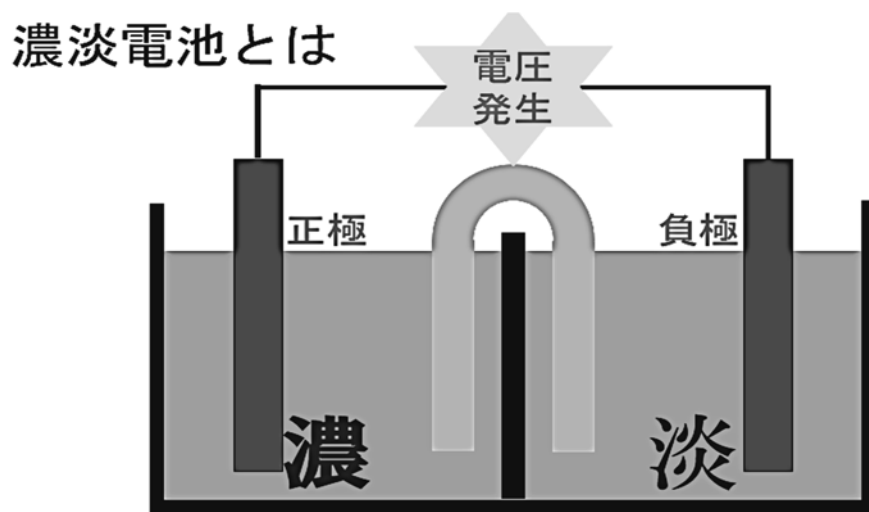


図 1 濃淡電池の模式図

2. 研究目的

濃淡電池では、電極の金属及び電解質の金属イオンが電子の授受を担う。そこで、電極を電解質の金属とは異なる物質、またはイオン化しない物質に変えて実験した場合、電池がどのような挙動を示すのか興味を持ち、研究を行った。

3. 実験方法

今回の研究では、電解質として、塩化ナトリウム・塩化カリウムを用いた。また、電極には、炭素棒・アルミニウム電極を用いた。また、今回の実験では、濃度差を質量比 1000 倍に固定して実験を行った。また、塩橋は、水：300mL、KCl：60g、粉末寒天：10.2g の比率で作製した。



図2 実験装置

実験 1

濃度差を 1000 倍にした溶液を、ビーカーに 80mL ずつ取り、溶液を寒天塩橋でつなぎ、電池を作成して、テスター（HIOKI 製：デジタルハイテスタ 3257-50）を使用して、15 秒毎に、20 分間電圧を測定した。電解質と電極の組み合わせを、以下の表に示す。

実験 No.	電解質	電極
①	NaCl	C
②	KCl	C
③	NaCl	Al
④	KCl	Al

実験 2

実験 1 で作製した電池を二つ直列につなぎ、電圧を測定した。測定方法は、実験 1 と同じ条件で測定した。

実験 No.	電解質	電極
⑤	NaCl	C
⑥	KCl	C
⑦	NaCl	Al
⑧	KCl	Al

実験 3

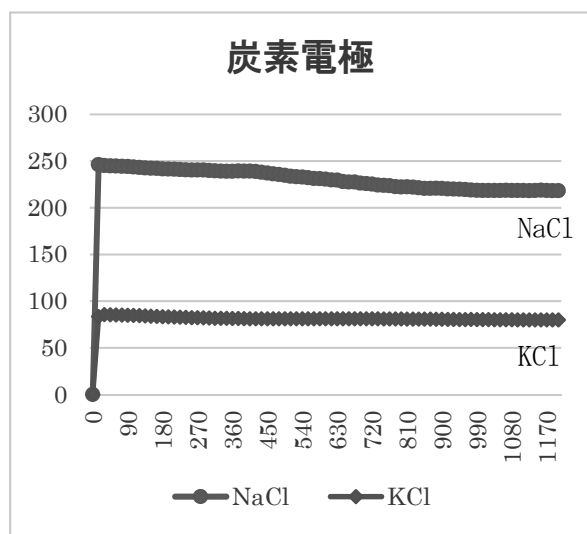
①から⑧の実験終了後、それぞれの溶液に、万能指示薬（チモールブルー：0.005 g・メチルレッド：0.012 g・ブロモチモールブルー：0.060 g・フェノールフタレイン：0.100 g・エタノール 100mL を混合したもの）を少量滴下し、色の変化を観察した。この指示薬は、溶液が酸性だと赤から黄、中性付近では緑から青、塩基性だと紫に変色する。

4. 実験結果

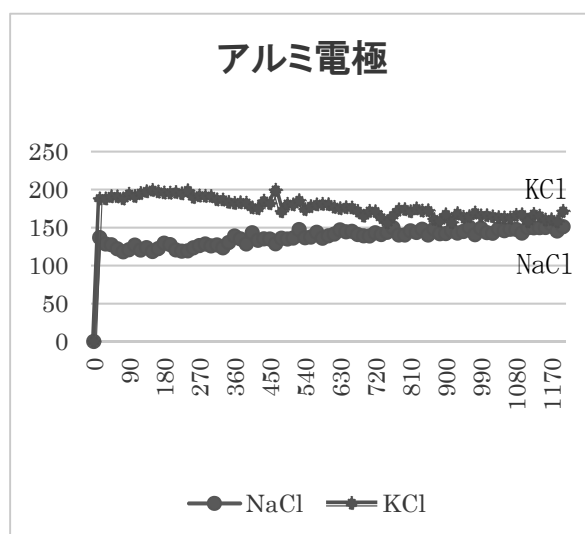
実験 1

・炭素棒を用いた場合、次頁グラフ 1 のように、電圧のピークは開始直後であり、その後の電圧は緩やかに低下した。このことから、反応において、二つの溶液の濃度差が解消される方向に反応が進んでいることがわかる。

・アルミニウム電極を用いた場合、下グラフ2のように、炭素棒を用いた場合と比べて、数値に乱れがあった。このことから、この反応において、アルミニウムが何らかの影響を及ぼしたと考えられる。また、実験③ (NaCl) では、電池の電圧は、実験開始から減少するのではなく、逆に上昇した。



グラフ 1 実験①・②の電圧の推移



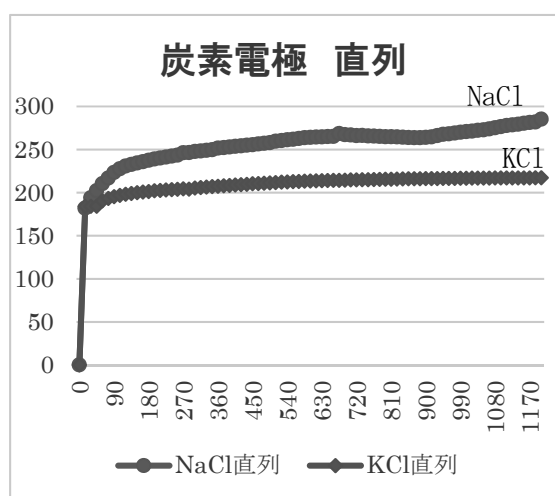
グラフ 2 実験③・④の電圧の推移

実験 2

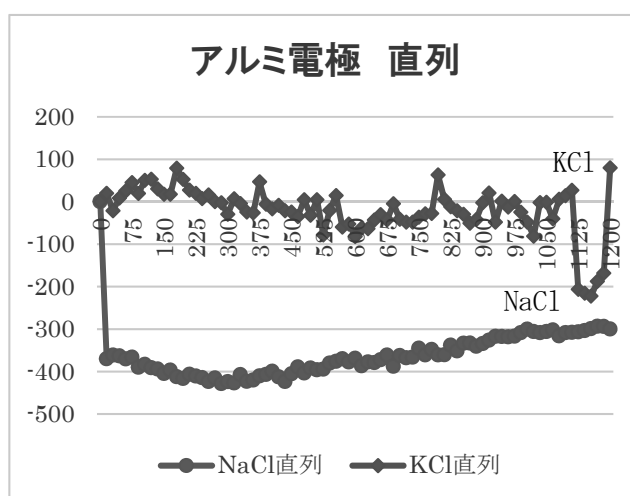
・炭素棒を使用した実験においては、下グラフ 3 に示したように、実験⑤・⑥ともに電圧は上昇し続けた。また、NaCl を用いた実験では、測定された電圧が、電池一セットで測定した実験①の測定値と大差が無かった。

・アルミニウム電極を用いた実験では、下グラフ 4 に示したように、実験①から⑥までの測定値とは違い、測定値が大きく乱れ、安定した電圧の推移がなかった。また、実験⑦では、高濃度側が正極、低濃度側が負極だったこれまでの実験結果とは違い、高濃度側が負極、低濃度側が正極となるという現象が発生した。

※実験①～⑧については、それぞれ日を変えて、再度 2 回ずつ測定を試みたが、いずれも同じ現象を示し、再現性が見られた。



グラフ 3 実験⑤・⑥の電圧の推移



グラフ 4 実験⑦・⑧の電圧の推移

実験 3

どの実験においても、高濃度側の溶液が塩基性、低濃度側の溶液が酸性を示した。

5. 考察

炭素電極を使用した場合の反応機構と起電力発生のかげについて（下図 3 参照）

電極に炭素を用いた場合も、起電力が発生した。私たちはこの反応について、以下のようにして反応を開始したと推測している。

- ① 塩橋を差し込んだ瞬間、塩橋の中の塩化物イオンが二つの溶液に流入する。
- ② 塩橋との濃度差がより大きい低濃度側に、より早く塩化物イオンが流れ込み、低濃度側の溶液が、電氣的に負に傾く。
- ③ 溶液間の平衡が傾くため、塩化物イオンが電子を放出し、高濃度側で水素イオンが電子を受け取る反応が起こる。

このようにして、電池は高濃度側が正極、低濃度側が負極となり、放電を始める。

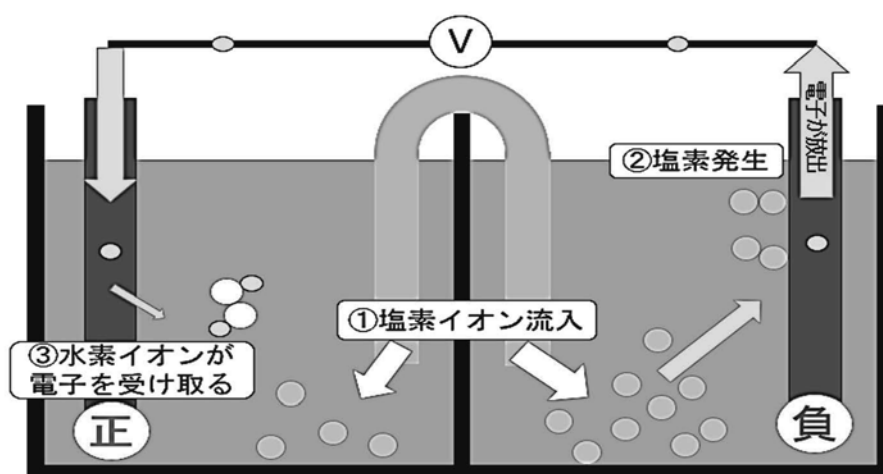


図 3 起電力の発生のメカニズム（考察の図）

アルミニウム電極を用いた場合の反応について

電極にアルミニウムを用いて測定を行ったとき、炭素電極を使用した場合に比べ、電圧は不安定な挙動を示した。このことから、反応に、電解質に含まれる金属と異なる金属であるアルミニウムも反応に介入していると思われる。しかし、極の反転や、極めて電圧の推移が不安定だったことは、現状では、原因の解明には至らなかった。

今後は、電極の種類を変えるなど、より多くの種類の実験を行い、より詳細な濃淡電池の反応の挙動を調べていきたい。また、ネルンストの式を用いた理論値計算も視野に入れた解析を行いたい。

実験 3 の放電後、正極側が塩基性、負極側が酸性へ傾いたことについて（次頁図 4 参照）

負極側では、塩化物イオンが電子を放出し、発生した塩素が水に溶けることで次亜塩素酸と塩化水素が生成され、酸性になったと考えられる。

また、正極では、水が電離し、発生した水素イオンが電子を受け取り、気体水素が発生することで、余剰な水酸化物イオンによって、塩基性になったと考えられる。

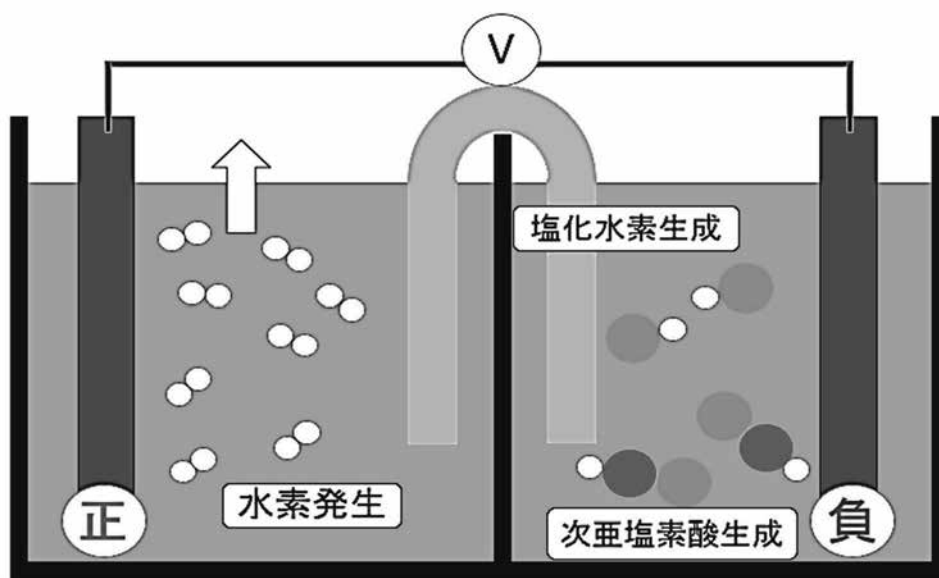


図4 水溶液の液性の変化（考察の図）

6. 参考文献

- 1) 『アルバーティ物理化学(上)第7版』(東京化学同人) R. A. ALBERTY 著/妹尾 学・黒田晴雄 訳
- 2) 『電池-その化学と材料』(日本化学会編) 竹原善一郎
- 3) 『電気化学 第2版』(東京化学同人) 玉虫怜太著
- 4) 『フォトサイエンス 化学図録』(数研出版)