

備長炭電池における負極での気体発生

北海道旭川東高等学校 化学部
2年 小林奏翔 田邊裕盛 1年 沼澤律弥



1. 要旨

備長炭電池を放電させたところ、負極から気体が発生した。この気体は、回路を繋ぎ放電させると発生するが、回路を切断し放電を止めると発生が止まる。この気体は水素であった。回路に流れる電流量が多いほど水素発生量が多くなり、電気量と水素発生量は比例関係にあった。また、電解質溶液を変えたところ、Al 表面の酸化被膜を壊すはらたきがある Cl⁻や Br⁻などのハロゲン化物イオンが含まれているときだけ水素が発生することを確認した。さらに、実際の Al の減少量が、電気量から計算した電池の放電に伴う減少量と水素の気体発生量から計算した水との反応による減少量の和と一致した。これらのことから、備長炭電池の負極で気体が発生するのは、Al の酸化被膜が Cl⁻により溶解することに加えて、電池の放電により Al の新しい面が露出し、Al が水と反応して水素が発生しているとわかった。NaCl 水溶液に酸や塩基を加え、pH を変化させて実験を行ったところ、pH12 では放電後しばらくしてから電流量が大きく減少するとともに水素発生が止まり、電池の放電を止めると Al が再び激しく反応した。

2. はじめに

備長炭電池は負極で $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ 、正極で $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ の反応がおこる。通常の備長炭電池は備長炭に NaCl 水溶液を染み込ませたろ紙、アルミホイルを巻くが、NaCl 水溶液に Al と備長炭を離して入れて放電させたところ、負極から水素が発生することを発見した。この反応は知られていないため、なぜ水素が発生するのかを突き止めることを目的に、研究を行うことにした。

3. 実験と結果・考察

【実験 1】 備長炭電池の負極の反応

実験 1-1 様々な金属を使った場合の負極での気体発生の様子

[方法] 図 1 のように、ビーカーに 20%NaCl 水溶液を入れ、その中に Al と備長炭を離して入れる。回路を切って放電していないとき、回路を繋ぎ放電させたときの負極の様子を観察する。その後、負極を Mg, Zn, Fe に変え、同様の操作を行う。

[結果] 負極に Al を用いた場合、回路を切って放電していないときは負極から気体が発生しないが、回路を繋ぎ放電させると気体が発生し、再び回路を切り放電を止めると気体発生が止まった。負極に Mg を用いた時、放電前から気体が発生しており、回路を繋ぐとさらに激しく気体が発生した。Zn, Fe を用いた時は、回路の接続の有無に関わらず、気体発生は見られなかった。

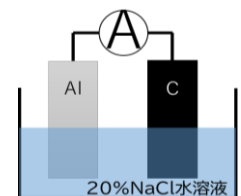


図 1 両極を離れた電池

実験 1-2 備長炭電池から発生する気体の特定

[方法] 負極から発生する気体を集めるため、負極をねじったアルミホイルに変え、水溶液で満たした試験管内にアルミホイルの先端を入れて試験管に気体を集める。その後、集めた気体に水素または酸素を混合し、点火する。

[結果] この気体を酸素と混ぜた場合は爆鳴するが、水素と混ぜた場合は爆鳴しない。このことから気体が水素であることが分かった。

実験 1-3 Al と熱した NaCl 水溶液との反応

Al は、NaCl 水溶液を用いれば水と反応しやすくなるのか確認するために実験した。

[方法] 90°C の 10%NaCl 水溶液に Al 棒を入れ、常温に放置し温度を下げる。このとき温度と気体発生の様子を観察する。比較のため、90°C の水でも同様の実験をする。

[結果] 水では 90°C でも Al は反応しないが、NaCl 水溶液では 90~65°C の間で気体が発生した。

実験 1-4 銅を正極に用いた電池

備長炭を銅板に変えると電池反応は変わらないが、電流量が減少する。これを用いて、電流量と気体発生量の関係を定性的に調べた。

[方法] 図 1 の電池の正極を、備長炭、研磨した銅板、銅板を焼いた銅板（酸化させた銅板）にして、5 分間の電流量と気体発生の様子を観察した。

[結果] 電流量が小さくなると、水素発生量が減少した。

実験1-5 負極での水素発生量の定量化

電気量と気体発生量を定量化し、比例関係があるか調べた。

[方法] 図2のように、H字管の片側にAlをいれ、もう片側にピーカーを置きその中に備長炭を入れる。回路に電源装置と電流計を直列に繋ぐ。電源装置で電圧を加えて、流れる電流量を変化させる。電流量を1秒ごとに計測し、30分間の電気量と気体発生量を求めた。

[結果] 8回計測の結果、回路に流れた電気量と水素発生量は比例し、 $R^2=0.9619$ であった(図3)。

《実験1の考察》

Mgは水と反応しないが、NaCl水溶液に浸すと反応し、回路を繋ぐことでさらに反応したことから、NaCl水溶液を用いるとMgが水と反応しやすくなり、回路を繋いで放電することでさらに反応しやすくなるとわかった。Mgだけでなく、AlでもNaCl水溶液を用いると、水と反応しやすくなることは温度を上げた実験で確認できた。水素の発生量が電気量に比例することは、水素発生原理を次のように考えると上手く説明できる。NaCl水溶液を用いることで、水とAlが反応しやすくなるが、放電していないときは表面が薄い酸化被膜で覆われているため、水とは反応しない。回路を繋ぎ放電すると、電池反応に伴いAlのイオン化が起きるので、表面にAlの新しい面が露出し、露出したAlが水と反応する($2Al+6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3+3H_2$)。そのため、新しく露出したAlの量は電気量に比例するので、負極で発生する水素の体積は電気量に比例する。

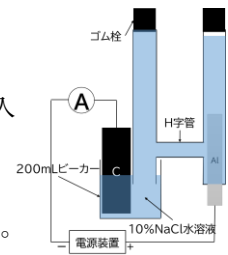


図2 H字管を用いた装置

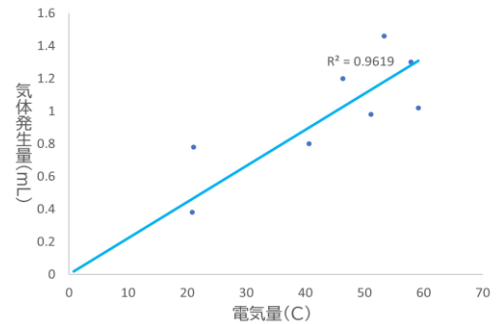


図3 電気量と負極での気体発生量

【実験2】 溶液内の電解質を変えた際の備長炭電池の気体発生量

ハロゲン化物イオンは、Al表面の酸化被膜を部分的に破壊することが知られているため¹⁾、備長炭電池でNaCl水溶液内のCl⁻が、Alを水と反応させやすくしていることを確認する。

[方法] 図1の装置で、電解質溶液をKCl, Na₂SO₄, NaNO₃, NaBr, NaCl水溶液(濃度はすべて5%)にして反応の様子を確認する。

[結果] 表1のように、溶液内にハロゲン化物イオンCl⁻, Br⁻があると水素発生が見られ、電流が流れた。SO₄²⁻, NO₃⁻は水素の発生が見られず、電流もほとんど流れなかった。

表1 電解質溶液を変えた際の気体発生量と電流量

電解質溶液	水素発生	流れた電流
KCl水溶液	有	49.28mA
NaBr水溶液	有	16.22mA
Na ₂ SO ₄ 水溶液	無	0.039mA
NaNO ₃ 水溶液	無	0.09mA
NaCl水溶液	有	51.36mA

《実験2の考察》

水素発生反応にハロゲン化物イオンが関与していることがわかった。Cl⁻や、Br⁻が酸化被膜を溶解させることにより、反応が起こりやすくなったと思われる。SO₄²⁻, NO₃⁻で電流がほとんど流れないのは、酸化被膜が溶解せず、絶縁されるからである。Cl⁻が関係していたことから、水素発生反応は、孔食²⁾であると思われる。孔食とは、Cl⁻が不動態膜を局部的に破壊することで孔内部が電子を放出し、溶存酸素などが電子を受け取ることでおこる局部腐食である。

【実験3】 Alの減少量に関する定量的な分析

水素がAlと水との反応で発生するならば、電気量から計算される電池の放電に伴うAlの減少量と水との反応によるAlの減少量の和が、実際のAlの質量減少量になる。それを確認するためにこの実験を行った。

[方法] 水中研磨したAl板の質量を電子天秤で量る。その後、図2の装置で、1秒毎の電流量と10分間の気体発生量を計測し、その後Al板の質量を量る。Al板は蒸留水、メタノール、ジエチルエーテルで洗ったのち乾燥させてから質量を量る。Al板は、純度99%(実際の純度99.59%)、99.999%(実際の純度99.999%以上)の2種類を使用した。

[結果] 電池の放電に伴うAlの減少量と水との反応によるAlの減少量の和が、実際のAlの減少量と一致した(表2)。

表2 Alの減少量の関係

	①電池の放電に伴う減少量	②水との反応による減少量	①+②	実際の減少量	誤差
99%Al板	0.00084g	0.00034g	0.00118g	0.0012g	1.5%
99.999%Al板	0.00085g	0.00016g	0.00101g	0.0010g	1.2%

《実験3の考察》

電気量と水素の発生量から計算されるAlの減少量が、実際の減少量と一致したため、水素発生はAlと水の反応によるものであることが確認できた。

【実験4】 液性と備長炭電池の気体発生量

実験4-1 溶液のpHと負極での気体の発生量

[方法] 10%NaCl水溶液に10%NaOH水溶液または35%HClを加え、溶液のpHを変化させる。図2の装置で、1秒毎の電流量と10分間の気体発生量を計測した。

[結果] 酸性条件では、電池形成の有無に関わらず気体が発生し、pHが低くなるにつれ、気体発生量が増加した。塩基性条件では、pH10、pH11の時は電池形成の有無に関わらず気体が発生した。pH12の時は、回路に繋ぐと、はじめのうちは気体が激しく発生したが、約8分が経過したころ、電流量が急激に減少すると同時に気体が止まった。(表3, 図4)。

表3 各pHでの10分間の水素発生量 (mL)

	pH0	pH1	pH2	pH7	pH10	pH11	pH12
回路を繋ぐ	1.32	0.40	0.32	0.22	0.24	0.24	0.48
回路を切る	1.26	0.42	0.24	0.00	0.16	0.22	1.68

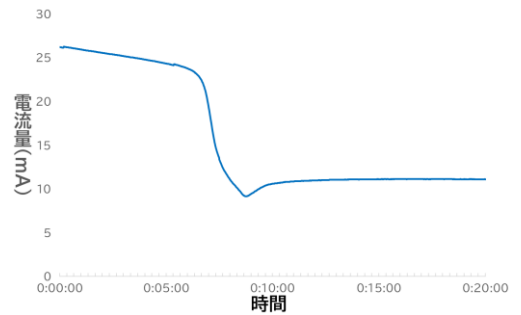


図4 pH12の時の電流量の変化

回路を切ると激しく気体発生反応が始まった

表4 純度の違いによる各pHでの水素発生量

	99%Al板	99.999%Al板
pH0	1.66mL	1.54mL
pH7	0.42mL	0.20mL
pH12	0.62mL	確認できない

実験4-2 Al板の純度による気体発生量の違い

[方法] 電池の負極を、Al棒から99%Al板または99.999%Al板に変える。10%NaCl水溶液に10%NaOH水溶液または35%HClを加え、溶液のpHを0, 7, 12に調整し、図2の装置で、電流量と10分間の気体発生量と計測する。

[結果] どのpHでも純度の低いAl板の方が、気体発生量が多かった。pH12では、純度の低いAl板では8分後に電流量が大きく減少して気体発生が止まった。純度の高いAl板では、最初から電流量が急激に減少し、気体発生もほとんどない(表4, 図5)。

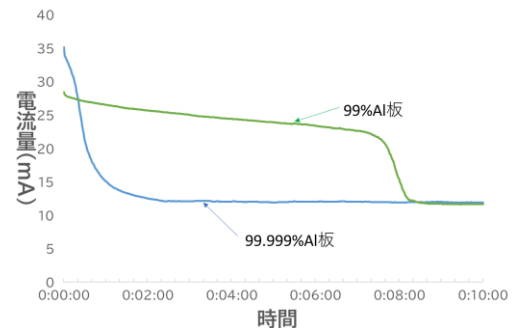


図5 pH12における純度と電流量

《実験4の考察》

pH12以外は回路の接続の有無では水素の発生量は変化せず、引き続き酸や塩基との反応が起こっていると考えられる。pH12で電流量が低下し、気体の発生が止まるのは、Alの表面をAl(OH)₃または水和酸化物が覆うからと考えると上手く説明できる。純度の低いAl板では、回路接続前のAlとNaOH水溶液の反応により、電極周辺のOH⁻の濃度が小さくなっているため、Al(OH)₃生成に時間がかかる。純度の高いAlでは、反応が穏やかで電極周辺のpHがあまり低くなっていないため、すぐにAl(OH)₃の被膜が生成し、反応が止まる。放電を止めるとAl³⁺の供給が止まるので、Al(OH)₃がNaOH水溶液に溶解し、AlとNaOHの反応が始まる。

4. まとめ

備長炭電池は、回路を繋いだ時に負極から水素が発生する。この水素発生は、NaCl水溶液が酸化被膜を溶解させAlを反応しやすくするとともに、放電によって新しいAlの面が露出し、Alが水と反応するためである。

今後実験データをさらに集め、pH12で電池を放電させると水素発生が止まる理由を解明したいと思う。

5. 謝辞

本研究は、北海道大学大学院工学研究院准教授の坂入正敏先生に実験方法や酸化被膜に関して専門的なご助言をいただきました。本当にありがとうございました。

6. 受賞にあたって

今回は日本化学会北海道支部研究奨励賞を頂き、誠にありがとうございます。自分たちで考えまとめた研究成果が評価され、とても嬉しいです。この受賞を励みに、塩基性で電池を放電させたときの反応を解明していきたいです。

7. 参考文献

- 1) 大谷良行, 小山高弘, 兒島洋一: 「アルミニウム腐食のやさしいおはなし～酸化皮膜と腐食との関係～」, UACJ Technical Reports, Vol.3 (2016), p.52-56
- 2) 春山志郎: 「表面技術者のための電気化学 第2版」, p.241-243