

A1-C 電池の正極における O_2 と H_2O の還元反応

北海道旭川東高等学校化学部
2年 五十嵐弘泰 沼澤律弥



1. 要約

pH13 の NaOH 水溶液中で Al 板と炭素棒を電極に用い電池を形成すると、正極の炭素棒において、初めは気体の発生が見られないが、ある時間が経過すると気体の発生が始まるという現象が見られる。ポテンショスタットを用い電極電位を操作、電流を観察することにより、正極の炭素棒では初めに溶液中の溶存酸素が還元され、電極表面の溶存酸素濃度が低下すると H_2O の還元が始まり H_2 が発生するということが分かった。

2. 目的

NaOH 水溶液中で電池を形成した場合、多くは正極で溶存酸素が還元され、気体は発生しない。正極において初めは気体が発生せず、ある時間が経過すると気体が発生するという反応はあまり見られないため、どのような反応が起こっているのかを調べた。

3. 実験 1 正極で発生する気体の判別

【方法】 NaOH 水溶液中で負極に Al 板、正極に炭素棒を用いて電池を形成し、正極から発生する気体を採集した。その後、採集した気体と O_2 を混合した気体にそれぞれ点火した。Al 板は片面 $1 \times 1 \text{ cm}$ 、両面で 2 cm^2 のものを研磨して用い、炭素棒は直径 5mm、長さ 2cm のものに NaOH 水溶液中で 4V の電圧を一分間加え、炭素棒内の OH^- を取り除いたものを用いた。溶液は 25°C 、pH13 の NaOH 水溶液に O_2 を飽和させたものを用いた

【結果】 採集した気体に点火したところ、炎を出し燃焼した。また、採集した気体に O_2 を混合し点火したところ、炎を出しパンという音とともに燃焼した。

【考察】 気体は燃焼し、また O_2 を混合したものが爆鳴したことから、気体は H_2 だということが分かった。このことから、正極では H_2O が還元され、 H_2 が発生していることが分かった。

4. 実験 2 Al 板と炭素棒の電位の測定

【方法】 エレクトロメータを用いて水溶液中での Al 板と炭素棒の電位を計測した。NaOH 水溶液、Al 板、炭素棒の条件はすべて実験 1 と同一にした。また、これ以降では、標準水素電極の電位を 0 とする。

【結果】 水溶液中での Al 板の電位は -1.24 V 、炭素棒の電位は $+0.30 \text{ V}$ だった。

【考察】 Al 板と炭素棒の間の電位差は $0.30 - (-1.24) \text{ V} = 1.54 \text{ V}$ だということが分かった。このことから、回路を繋いだとき、Al 板の電位を 0V とすると炭素棒の電位は -1.54 V であることが分かった。pH13 の水溶液中で H_2O を還元するために必要な電極の電位の理論値は -0.768 V であり¹⁾、理論上、電極の電位がこれよりも負であれば電極表面で H_2O が還元される。 $-0.768 > -1.54 \text{ V}$ であることから、実験 2 の結果は正極で H_2O が還元されることと矛盾しない。

5. 実験 3 Al-C 電池に流れる電流と正極反応の観察

【方法】 NaOH 水溶液中に負極に Al 板、正極に炭素棒を用いて電池を形成し、時間の経過による電流の変化を観察した。NaOH 水溶液、Al 板、炭素棒の条件はすべて実験 1 と同一とした。

【結果】 電流は回路を繋いだ直後から急激に減少し、30 秒付近でほぼ一定となった。それと同時に正極から H_2 が発生し始めた(図 1)。

【考察】 反応開始直後は正極から H_2 が発生しないことから、溶存酸素のみが還元されていると思われる。電流の値がほぼ一定となると同時に H_2 が発生していることから、初めに溶存酸素が還元され、電極表面の溶存酸素濃度が下がると H_2O が還元され始めると思われる。

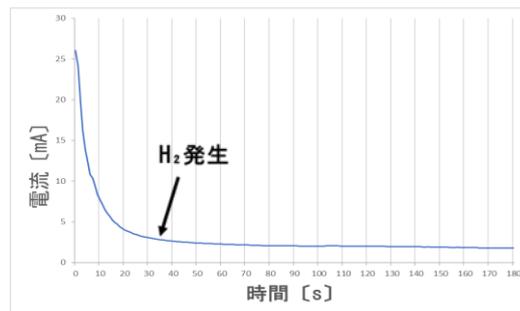


図 1 電流と時間の関係

6. 実験4 Pt板の電位による電流の変化の観察

【方法】ポテンシostatを用い、NaOH水溶液中でPt板の電気化学電位を700mV~-1000mVまで10mV/秒で引き下げ、電流とPt板表面でH₂が発生する時刻を観察した²⁾。Pt板は片面1.7×1cm、両面で3.4cm²のものを濃硝酸で洗浄し用いた。参照電極にはAg/AgCl電極、対極には炭素棒を用いた。水溶液は実験1と同様のものを用い、常にO₂のバブリングを行った。また、Pt板表面の溶存酸素濃度が低下することを防ぐため、ポンプを用い水溶液を300mL/分でPt板表面に吹き付けた(図2)³⁾。

【結果】電位が100mV付近から電流が流れ始め、およそ-50mV~-700mVまでの範囲で電流がほとんど変化しなかった。また、電位が-800mV付近から急激に電流が増加し、ほぼ同時にPt板からH₂が発生した。反応が始まる電位は88mV、H₂Oの還元に必要な電位は-783mV、実際にH₂Oの還元が始まる電位は-805mVだった(図3)⁴⁾。

【考察】この実験の結果は次のように考えると上手く説明できる。Pt板の電位E(mV)が、88mV ≥ E > -805mVではO₂のみが還元される。溶存酸素の濃度は希薄なため、電極表面での反応量は限られ、およそ-50mV~-700mVでの電流は一定になるが、-805mV ≥ EではH₂Oが還元され、電流は電位に対して一定の割合で増加していく。溶存酸素が存在しない溶液中では-783mV ≥ EでH₂Oが還元されるが、溶存酸素の反応により-805mV ≥ EでH₂Oが還元されるようになる。

7. 実験5 O₂の拡散に支配される電流の観察

【方法】Pt板表面にO₂分子が届く速さを変化させるため、実験2と同様の装置を用い、Pt板表面に吹き付けるNaOH水溶液の流量を100mL/分~300mL/分まで50mL/分ごとに増加させた³⁾。それぞれの流量でPt板の電位を200mV~-700mVまで10mV/秒で引き下げ、電流を観察した。

【結果】電位が88mVで反応が始まり、流量を100mL/分~300mL/分まで50mL/分ごとに増加させるに従い、電位が-50mV~-700mVの範囲での電流が増加していった(図4)。-50mV~-700mVの範囲の電流は溶液の流量に比例して増加することが分かった(図5)。

【考察】溶存酸素の拡散速度は溶液の流速に比例することが知られている⁵⁾。今実験において溶液の流量と電位が-50mV~-700mVでの電流が比例関係にあることから、この範囲での電流はO₂分子がPt板表面に届く速度に支配されていることが分かった。また、このことから、実験4においてPt板の電位E[mV]が88mV ≥ E > -805mVの範囲ではO₂のみが還元され、-805mV ≥ Eの範囲ではH₂OとO₂が同時に還元されていることが分かった。

8. 実験6 炭素棒でのO₂とH₂Oの還元反応の観察

【方法】実験4で用いた装置のPt板を炭素棒に変え、炭素棒の電位を700mV~-1800mVまで引き下げ、電流と炭素棒表面でH₂が発生する電位を観察した。炭素棒は直径5mm、長さ2cmのものに、電極内のO₂を取り除くためNaOH水溶液中で-4Vの電圧を一分間加え用いた。

【結果】実験4と同様の形のグラフが得られた。O₂の還元が始まる電位は-54mV、H₂Oの還元に必要な電位は-1504mV、実際にH₂Oの還元が始まる電圧は-1537mVだった(図6)⁴⁾。

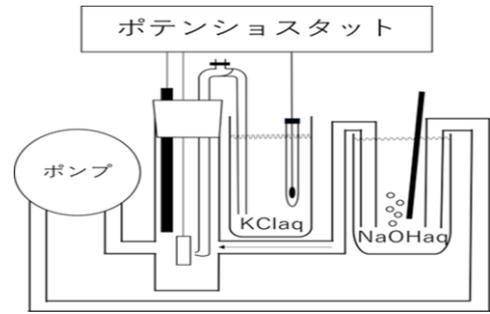


図2 実験装置

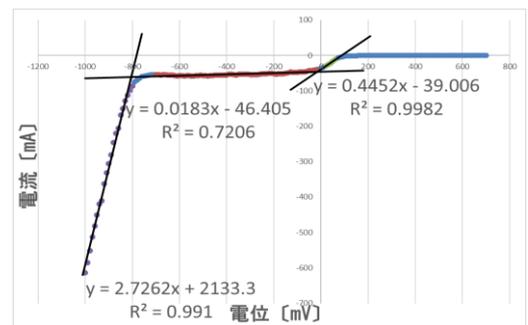


図3 Pt板の電位と電流の関係

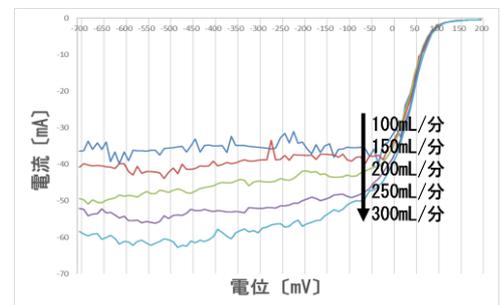


図4 Pt板の電位と電流の関係

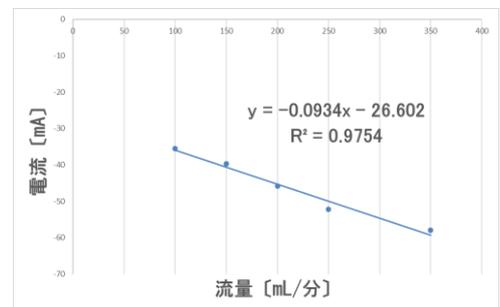


図5 流量と電流の関係

【考察】実験4図3と同様の形のグラフが得られ、炭素棒においても O_2 と H_2O が還元されていることが分かった。炭素棒の電位 E [mV] が、 $-54mV \geq E > -1537mV$ の範囲では O_2 のみ、 $-1537mV \geq E$ の範囲では O_2 と H_2O が同時に還元されることが分かった。

9. 全体の考察

O_2 が溶存する NaOH 水溶液中で炭素棒の電位 E [mV] を負の方向に引き下げていくと、図7のような形のグラフが見られる。① $E > V_1$ では O_2 の還元は起こらない。② $V_1 \geq E > V_2$ では溶存酸素が反応し、電流が増加するが、溶存酸素の濃度は希薄なため、電極表面での反応量は限られ、③ $V_2 \geq E > V_4$ では、電流は A_1 より増加しない。④ $V_4 \geq E$ では溶存酸素と H_2O が同時に還元され、電極表面から H_2 が発生する。この溶液中で電池を形成するとき、正極に加わる電圧が、⑤ $V_3 \geq E > V_4$ に収まっているとき、初めに溶存酸素のみが還元され、溶存酸素の濃度が低下すると H_2O の還元が始まる。実際に、実験3図1の0秒のときの電流の符号を反転させた $-26.01mA$ を A_1 に、実験6から求められた H_2O が還元される電位 $-1504mV$ を V_3 にあてはめると⑤の範囲は $-1504mV \geq E > -1580mV$ となり、実験2で求めた、A1-C電池の正極である炭素棒の電位 $-1.54V$ はこの範囲に収まる。

10. まとめ

Pt板のように表面が滑らかな電極では⑤の範囲が狭く、「初めに溶存酸素のみが還元され、溶存酸素の濃度が低下すると H_2O の還元が始まる」という反応を観察することは難しい。一方、炭素棒のように多孔質な電極は内部に O_2 ガスを含むため⑤の範囲が広く、上記の反応を観察することができる(図7)。よって、A1-C電池の正極では初めに溶存酸素が還元され ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)、これによって電極表面の溶存酸素の濃度が低下すると H_2O が還元され始め、 H_2 が発生する ($2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$) ことが分かった。

11. 謝辞

旭川東高化学部顧問の城将貴先生及び元顧問の富田一茂先生のご指導のおかげで本研究を完成させることができました。本当にありがとうございました。

12. 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した。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、本研究をさらに深いものにしていきたいと思えます。

13. 参考文献

- 1) 電解酸化還元の実験法の手引き (その1) 大戸敬二郎* 関根太郎*
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kogyobutsurikagaku/30/2/30_125/_pdf
- 2) LSVの原理と測定結果の例-電池の情報サイト <https://kenkou888.com/denkikagaku/LSV.html>
- 3) はじめての電気化学計測-まず測定してみよう 回転電極法 渡辺 政廣, 内田 裕之
https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/68/10/68_816/_pdf/-char/ja
- 4) 化学実験 I 電池の起電力と分解電圧
https://edu.yz.yamagata-u.ac.jp/public/53204/53204_02_02.asp
- 5) 最新オールカラー図解 錆・腐食・防食のすべてがわかる事典 藤井 哲雄 2017年6月

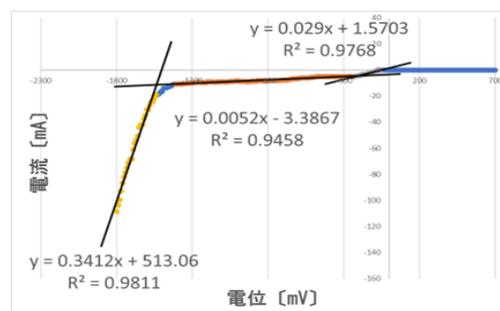


図6 炭素棒の電位と電流の関係

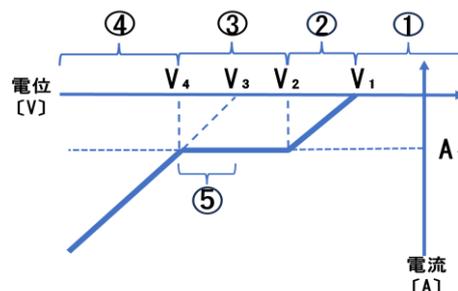


図7 O_2 と H_2O の還元反応
 V_1 は O_2 , V_3 は H_2O の還元電位