

塩化ナトリウム型ボルタ電池

における正極反応

北海道旭川東高等学校 化学部
2年 高成 壯磨



1.はじめに

電解液に希硫酸を用いたボルタ電池では、(+) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 、(-) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が確認されている。しかし、電解液に塩化ナトリウム水溶液を用いた NaCl 型ボルタ電池は、塩化ナトリウム水溶液では、溶液中の H^+ 濃度は非常に小さく、放電中の気体発生も確認できないため、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応が起きているとは考えにくい。そこで燃料電池と同じ反応 (+) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ が起きていると考え実証した。

2.実験方法

実験1 備長炭電池 (-) Al | NaCl(aq) | O₂ (+) の正極反応の確認

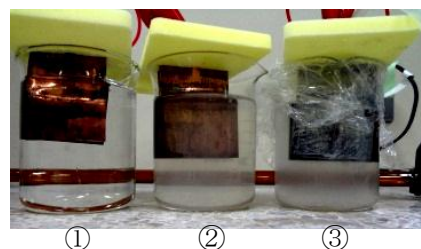
備長炭に塩化ナトリウム飽和水溶液で濡らしたキッチンペーパーを巻き、その上からアルミホイルを巻きつける。モーターをつなぎ2日間電流を流した。放電後、キッチンペーパーにフェノールフタレイン溶液を数滴落とし、備長炭が水が入った1Lビーカーに1日間浸しフェノールフタレイン溶液を加えた。

実験2 NaCl型ボルタ電池の反応の確認

200mLビーカーに5%NaCl水溶液200mLとフェノールフタレイン溶液を3滴加えた。それを電解液として、以下の三つの場合に分けて実験をした。

- ①正極と負極を繋がず銅板と亜鉛板を入れただけのもの
- ②正極の銅板と負極の亜鉛板をリード線で直結したもの
- ③正極と負極をリード線で直結してエアポンプで空気を送ったもの

※エアポンプの空気は銅板に当たるようにした



実験3 NaCl型ボルタ電池でのOH⁻の動きを可視化する実験

5%塩化ナトリウム水溶液にフェノールフタレイン溶液数滴と1%の寒天を加え、シャーレ、ビーカー、筒状の容器内で固めた。これに亜鉛板と銅板をさし、両極をリード線で直結して変化を観察した。シャーレ、ビーカーの銅板、亜鉛板は容器にあわせて安定する形、大きさにした。

実験4 NaCl型ボルタ電池における酸素量と電流量の定量的な分析

溶存酸素量と電流量の関係を次のように定量的に分析した。

ペットボトルに1%塩化ナトリウム水溶液と酸素を入れ激しく振り酸素を溶かす。この水を電解液とし、銅板と亜鉛板でボルタ電池を作り、抵抗を入れずに電流計に接続し、5秒おきに電流量を計測した。また、電解液は余分に作り、電池にするものとは別にウインクラー法で溶存酸素量を計測し、ペットボトルを振った回数と溶存酸素量(DO)、電流量の関係をまとめた。

3.実験結果

実験1

アルミホイルはボロボロになり、キッチンペーパーにフェノールフタレイン溶液を数滴落とすと、かなり濃い赤色が出た。また、備長炭を浸したビーカーの水もかなり赤く染まった。

実験2

①極板をつけただけのもの、②リード線で直結し回路をつないだもの、③回路をつなぎエアポンプで空気

をおくったものの順に、透明度が小さくなっていった。翌日、②③で白い沈殿が生じ、その量は②<③であった。①の電解液は白く濁っていた。また、この実験を通して電解液全体が赤くなることはなかった。

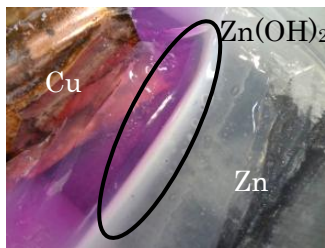
実験3

シャーレを用いた装置では、シャーレのちょうど中央を境にして赤と透明に分かれ、銅板側が赤くなった。また、境目には白い壁のようなものができた。

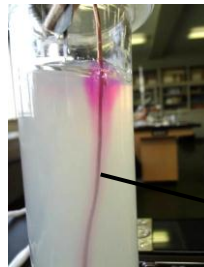
ビーカーを用いた装置でも、シャーレと同様に境目に白い壁ができていた。だが、上部は中央で境目ができているのに対し、底面からみると赤色の範囲が小さくなっていった。

筒状容器での実験開始後30分後には、正極である銅の針金の上部周辺に、フェノールフタレインの赤色が円錐を逆さにしたような形で現れた。また、上部以外は同じ太さで針金を取り巻くように赤色が出た。一日後、銅線の下半分を取り巻いていた赤色は消えたが、上部では赤色の範囲が切頭円柱型になっていた。

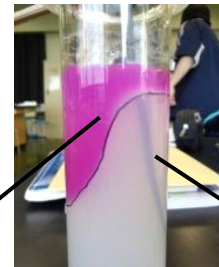
いずれの三つの実験でも、 $Zn(OH)_2$ の壁が生じた後は赤色が及ぶ範囲の変動は止まった。



シャーレ $Zn(OH)_2$ の白い壁



筒状容器 30分後

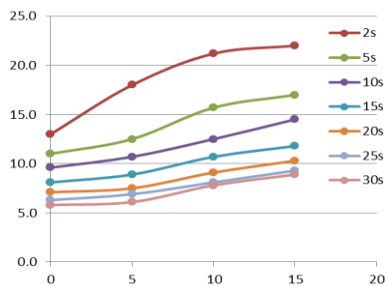


筒状容器 1日後

実験4

溶存酸素量、溶解酸素量、ペットボトルを振った回数の関係は表のようになった。

ペットボトルを振った回数と電流量の関係



縦軸：電流量(mA) 横軸：振った回数

振った回数	0回	5回	10回	15回
DO(mg)	5.2	5.7	5.9	5.5
計測時間				
0s	0.0	0.0	0.0	0.0
2s	13.0	18.0	21.2	22.0
5s	11.0	12.5	15.7	17.0
10s	9.6	10.7	12.5	14.5
15s	8.1	8.9	10.7	11.8
20s	7.1	7.5	9.1	10.3
25s	6.3	6.9	8.1	9.3
30s	5.8	6.1	7.8	8.9

4.考察

実験1

備長炭電池では(+) $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ の反応が起ることが知られている。この反応はフェノールフタレイン溶液が赤くなることから確認できることがわかった。また、備長炭を浸した水がかなり赤くなったことから、備長炭内部に含まれている酸素が反応して OH^- が多量に生じていることがわかった。

実験2

酸素の供給による OH^- の増加をフェノールフタレイン溶液で確認する目的で実験を行った。結果は予想に反し電解液全体が赤くなることはなかった。しかし白い沈殿が生じていた。それは両極での反応

(+) $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ 、(-) $Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e^-$ で生じた OH^- と Zn^{2+} が反応して $Zn(OH)_2$ が生じたものだと判断できる。それを確かめるために、白い沈殿を二つの容器に分け、6mol/L NaOH水溶液、5mol/L NH_3 水溶液をそれぞれ加えた。いずれも白い沈殿が消えたことから、この沈殿は $Zn(OH)_2$ と確認できた。沈殿の量が②<③だったことから、エアポンプによる酸素の供給のため OH^- が増加する事がわかる。以上よりこの電池の両極の反応をまとめると $2Zn+O_2+2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$ となる。また、①も白く濁ったことから、塩化ナトリウム水溶液中での亜鉛の腐食も同じ反応であることがわかる。ただし、生じた $Zn(OH)_2$ の量は①<<

②であることから、電池を形成すると亜鉛の腐食の速度が大きく増すことがわかる。

実験3

正極で生じる OH^- と負極で生じる Zn^{2+} がぶつかり、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ となる動きを追うために電解液を寒天で固めた。シャーレの実験で、中央付近の赤色と透明領域の境界に白い壁ができたことから、 OH^- と Zn^{2+} がぶつかるところで $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じることが確認できた。また、深さがあるビーカーでは上下間での赤色の範囲の違いが見られた。それをはっきりと観察するために、筒状容器での実験を追加した。

筒状容器では、初め銅線を取り巻くように赤色が出たことから、最初は溶存酸素が反応していることがわかる。また上部の赤色範囲が広いことから、空気が当たる上部は酸素が供給され反応が活発になると考えられる。翌日の結果からは、空気が供給されない深部の OH^- は拡散したため赤色が消えるが、空気中から酸素が供給される上部では反応が起き続けていることが確認できた。この実験は、最初は溶存酸素が反応するがその後は空気中からの酸素供給により $(+) \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ の反応が起き続ける、正極で生じる OH^- と負極で生じる Zn^{2+} が会合することで $\text{Zn}(\text{OH})_2$ となるという NaCl 型ボルタ電池の反応機構を実証する大きな裏付けとなった。

実験4

これまでは定性的な方法で実験してきたが、溶存酸素と電流量の関係に着目し定量的な面からの実証をするためにこの実験を行った。

溶存酸素が増加するにつれて電流量が多くなると予想していたが $\text{DO}=5.5$ のデータだけが反例となった。しかし、酸素を溶かす際のペットボトルを振った回数と電流量の関係を見ると、比較的きれいな比例関係となる。これは、ペットボトルを振ることによって生じた目に見えないほど小さな気泡が正極の銅板につくことで電流量が増加すると考えると、うまく説明できる。振る回数に比例して、その小さな気泡が増えるのである。電解質に塩化ナトリウム水溶液を用いた電池は、正極に銅板を使うと実験2のように空気を送ってもモーターを回すほどの大電流を取り出すことはできないが、実験1の備長炭のように空気を内包し表面積が大きい物質を使うと大きな電流が取り出せることは、この説明の妥当性を裏付けている。

5.まとめ

以上の実験から NaCl 型ボルタ電池の反応は $(+) \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $(-) \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ であり、電池全体では $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ の反応が起こることが証明できた。ただし、陽極で酸素が反応する一種の空気電池である以上、備長炭や多孔質の金属など気体の酸素を多量に含むことのできる正極を用いないかぎり、実用化できるほどの大電流を取り出すのは難しい。これが利用される場としては、安全で身近な器具で実験ができる、また実験3のように視覚的に化学反応を確かめられるという特徴を生かして、初等教育における科学教材がふさわしいであろう。

6.参考文献

図解 分析化学の実験マニュアル (日刊工業新聞社)

図解とフローチャートによる定量分析 (技報堂出版)

7.謝辞

本研究では旭川東高校化学部のみなさんの協力、いつも実験環境を整えてくださった枝澤先生、そして何より顧問の富田先生のおかげで、結論までとり着くことができました。私自身は非力ながらも、毎日の実験を楽しみながら行うことができ、また満足のいく結果を得ることができたことに感謝しています。本当にありがとうございました。

受賞にあたって

このたびは、この日本化学会北海道支部奨励賞という大変名誉のある賞を頂くことができ大変誇りに思っております。また、先日行われた日本学生科学賞では、文部科学大臣賞を受賞し、INTEL ISEF 2013への派遣も決まりました。北海道代表、そして日本代表として今後もより一層の努力を重ねていきたいと思っております。ありがとうございました。