

## ポスター

### 疑似濃淡電池の反応機構とその利用についての考察

静岡県立清水東高等学校 自然科学部化学班  
3年 門奈康成 石井日菜 中谷駿杜

#### 1. 目的

濃淡電池とは、濃度の違う二つの電解質水溶液と、両電極に溶液中の陽イオンと同じ金属電極を用いた電池のことである。

本校での先行研究<sup>参考文献①</sup>において、両電極に水溶液の陽イオンとは異なる金属を用いた疑似的な濃淡電池（以下「疑似濃淡電池」と称する）を作製したところ、通常の濃淡電池とは逆の起電力を示し、電極を消費しないなど異なる特徴を示した。これについて先行研究で示された反応機構の仮説の検証やその応用方法を探ることを目的として研究を行った。

#### 2. 方法

先行研究結果の確認として、疑似濃淡電池が濃淡電池と逆の起電力を示すことを確かめるため、確認実験を行った。

#### 確認実験

一方の電極に 1.0mol/L、もう一方の電極に 0.010mol/L の、濃度の異なる 2 つの電解質水溶液を塩橋で接続し、濃淡電池を作製した。

電解質、電極には表 1 の物質を使用した。電池に塩橋を挿入した瞬間から 3 分間、薄い溶液から濃い溶液へ電子が動く方向を正として毎秒起電力を計測し、起電力が安定する最後の 1 分間の平均値を記録値とした。

また、塩橋は次の比率で作製した。

(水 300mL:KCl 60g:粉末寒天 10.2g)

結果. それぞれ下の表 1 の値を示した。

表 1. 確認実験の結果 (単位:mV)

電極 \ 電解質	NaCl	FeCl <sub>2</sub>	KCl	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
Cu	-194	-56	-199	+61	-133
Fe	-145	+140	-161	-	-103
Zn	-92	-40	-73	-	+175
Al	-101	-188	-125	-	-111

考察. 電極と電解質の陽イオンが一致せず疑似濃淡電池になる場合は負を示し、一致する場合は正を示したため、疑似濃淡電池の起電力の向きが通常の濃淡電池とは逆であることが確認できた。

#### 仮説

先行研究において塩化物イオンを含む電解質を用いた疑似濃淡電池の反応機構について、先行研究において以下の仮説が立てられた。

- ① 濃度が高い溶液中の塩化物イオンが、電子を放出して塩素となる。
- ② 放出された電子が濃度の高い溶液から低い溶液へ移動する。
- ③ 濃度が高い溶液は①で塩化物イオンが塩素になったことにより、正に傾く。
- ④ ③により、濃度の高い溶液から低い溶液へ溶液中の陽イオンが塩橋を通して移動する。

ここまでが先行研究の内容である。

この仮説が正しいならば、

- A 薄い方の溶液は反応に関与しないため、脱イオン水に置き換えても電池は機能する。
- B 塩化物イオンが単体になるため、反応後の濃い方の溶液から単体の塩素が検出される。
- C 水が電子を受け取るならば、水酸化物イオンが発生し、薄い溶液が塩基性になる。
- D 陽イオンが塩橋を移動しているため、反応後の塩橋から陽イオンが検出される。

という事実が成り立つはずである。

A~D の検証のため実験 i ~ 実験 iv を行った。

#### 実験 i.

A を検証するため、薄い方の電解質水溶液を脱イオン水に置き換えて、確認実験と同様に疑似濃淡電池を作製し、起電力を測定した。

結果. それぞれ下の表 2 の値を示した。

表 2. 実験 i の結果 (単位:mV)

電極 \ 電解質	NaCl	FeCl <sub>2</sub>	KCl	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
Cu	-231	-58	-210	+63	-138
Fe	-144	+141	-162	-	-105
Zn	-110	-42	-73	-	+172
Al	-121	-188	-126	-	-110

考察. 薄い方の電解質水溶液を脱イオン水に置き換えても電池は機能したため A は検証できた。

#### 実験 ii.

B を検証するため確認実験と同様に電解質:NaCl 電極:Cu で疑似濃淡電池を作製し、30 分間放電させた後、濃い電解質水溶液に残留塩素検出薬である DPD 試薬(柴田科学製)を加えた(写真①)。また、対照実験として、30 分間放置した 1.0mol/L NaCl 水溶液にも同様に DPD 試薬を加えた(写真②)。

結果. 写真①、②のように、反応を経た①のみ淡赤色に呈色した。



写真①

写真②

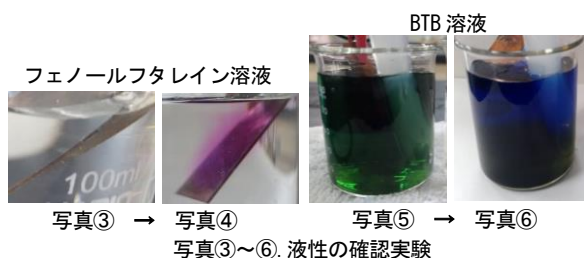
写真①②. 実験 ii 残留塩素の検出実験

**考察.** 淡赤色の呈色は DPD 試薬による残留塩素の検出を意味するため、反応を経た水溶液①のみから塩素が検出されたので、B は検証できた。

#### 実験 iii.

C を検証するため、電解質:NaCl 電極:Cu で疑似濃淡電池を 2 つ作製し、薄い方の溶液に、一方はフェノールフタレイン溶液、他方は BTB 溶液をそれぞれ加えた後に放電し変化を観察した。

**結果.** 写真③、④はフェノールフタレイン溶液を加えた場合の反応前後を、写真⑤、⑥は BTB 溶液を加えた場合の反応前後を比較したものである。

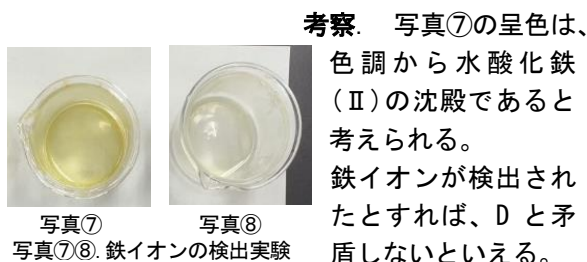


**考察.** フェノールフタレイン溶液は無色から赤色、BTB 溶液は緑色から青色へと変化した。フェノールフタレイン溶液、BTB 溶液のいずれの変化も塩基性への変化を示すものであるため C は検証できた。

#### 実験 iv.

D を検証するため、電解質:FeCl<sub>2</sub> 電極:Cu で確認実験と同様に疑似濃淡電池を作製し 15 分放電させた後、使用した塩橋を加熱して融解させ水酸化ナトリウム水溶液を加えた(写真⑦)。対照実験として 15 分間 1.0mol/L FeCl<sub>2</sub> 水溶液に端を漬けた塩橋に同様の処理をした(写真⑧)。

**結果.** 下の写真⑦、⑧のように、放電させたときの塩橋は淡緑色に呈色したが、一方で、放電させていないときの塩橋は呈色が見られなかった。



**考察.** 写真⑦の呈色は、色調から水酸化鉄(II)の沈殿であると考えられる。鉄イオンが検出されたとすれば、D と矛盾しないといえる。

以上、実験 i から iv を行い、A~D 全てにおいて矛盾しない検証結果が得られた。

### 3. 実験 i ~ iv の考察

先行研究の仮説は、実験 i ~ iv の結果により A~D 全てが検証されたため、十分説得力がある仮説であることを示すことができた。

また、疑似濃淡電池の起電力が、同じく濃度勾配を利用して放電する濃淡電池の起電力とは逆になる理由として、実験の結果から以下の考察が挙げられた。

- ・ 仮説の反応機構が正しいとすると、疑似濃淡電池では放電に伴い、溶液間の陰イオンの濃度差が解消される。濃淡電池では陽イオンの濃度差が解消されるため、移動するイオンの正負の違いによって起電力の向きに差が生じているのではないかと。
- ・ 実験 ii, iii の結果より、疑似濃淡電池では塩化物イオンが電子を放出し、水が電子を受け取っている。ここで、水と塩化物イオンの標準酸化還元電位を比較すると、疑似濃淡電池の起電力の向きを説明できるため、塩化物イオン及び水が電極としての役割を果たしているといえるのではないかと。これらの考察について、今後さらなる実験を行い、検証を進めたい。

### 4. 応用方法

疑似濃淡電池の応用方法として、疑似濃淡電池では電極が消費されず、電解質水溶液の濃度差のみが解消されることから、海水と淡水をそれぞれ電解質水溶液として使用した疑似濃淡電池を作製することで、それらのみの消費による発電が可能なのではないかとという案が挙げられた。この応用方法の検証のため、実験 v を行った。

#### 実験 v.

電解質水溶液に海水(お茶の水女子大学湾岸生物教育研究センター製)と脱イオン水、電極に Cu を用いて確認実験と同様に疑似濃淡電池を作製し起電力を計測した。

**結果.** 平均して 200mV 程度の起電力を示した。

**考察.** 疑似濃淡電池に海水を用いた場合も十分に機能すると分かった。この応用方法については、その有用性や効果的な活用法について今後検討したい。

### 5. 今後の展望

実験 i ~ iv により、仮説の反応機構が大部分検証された。実験 i ~ iv の考察において挙げられた、疑似濃淡電池の起電力が通常の濃淡電池の起電力とは逆になる理由に関する考察について、今後検証実験を進めたい。

また、疑似濃淡電池では、電極の質量が放電の前後で変化しないため、反応に関わらないとされているにも関わらず、電極によって起電力が異なることの理由について、今後実験と考察を進めたい。実験 v より、海水を用いた疑似濃淡電池には応用の可能性が十分あると分かった。

今後、効果的な応用方法や、技術的な考察、検証を進めたい。

### 6. 参考文献

- ①「疑似濃淡電池の起電力」静岡県立清水東高等学校自然科学部化学班 (2019)

<https://gakusyuu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/R1/193060.pdf>