

## 5. ボルタ電池と燃料電池

[目的] 化学反応により、電気が作れることを学ぶ。また、光電池および燃料電池の理解を深める。

[解説]

### 1. ボルタの電堆

1780年にイタリアのガルバーニは、解剖した蛙の脚の神経に針金をさすと、その針金の下に敷いた金属板に触れるたびに、筋肉がけいれんすることを見出した。この現象に興味をもったボルタは、2種類の金属が接触することが電気発生の原因であることを見ぬいた。蛙の筋肉のかわりに、自分の舌を銀貨(Ag)とスズ箔(Sn)ではさみ、その2つの金属の一端を接触させると強い酸味を感じるようになった。舌の代わりになるものとして、食塩水でぬらした布を使うことを思いついた。そして、Ag/布/Sn/Ag/布/Sn・・・というように何段も重ねると強い電気が発生することを見出した(1799年)。これをボルタの電堆(でんたい)と呼ぶ。さらにボルタは、布を湿らすための液をいろいろ試し、希硫酸がよいこと、さらに布がなくても金属板が液に浸かってさえいればよいことから、ボルタの電池を完成させた(1800年)。

### 2. ボルタ電池

亜鉛と銅板を希硫酸に浸けただけの電池で(図1)、開回路電圧は約1.1Vである。2つの金属板を導線で結ぶと次のような反応が起こる。負極(亜鉛):  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$



亜鉛が希硫酸に溶け、それで生じた電子( $\text{e}^-$ )が導線を伝わって正極に達し、銅の表面で水素が発生する。ただし、この水素発生のため電池として長持ちしない。過酸化水素のような酸化剤を加えてやると、銅の表面の不活性な状態が改善され、電池として復活する。

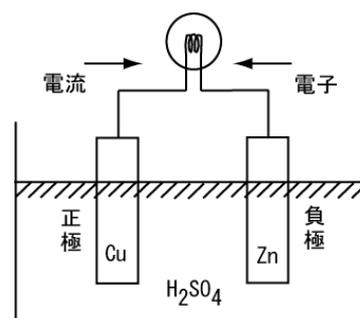


図1. ボルタ電池

### 3. イオン化傾向

金属が液体と触れたときに、電子を放出して陽イオンになろうとする。そのような性質の強さをイオン化傾向という。定量的にはその金属元素Mとその陽イオン $\text{M}^{n+}$ の電位差で測定する。水に対するイオン化傾向の大きい順に元素を並べると、次のようになる。K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe(II), Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Fe(III), (H), Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.<sup>1)</sup>

### 4. 燃料電池

水素やアルコールのような燃料を酸化させ、その反応から得られるエネルギーを熱としてではなく電気として取り出す装置を燃料電池という。火力発電との違いは化学エネルギーを直接、電気エネルギーに変換している点である。すなわち、熱エネルギーを一旦機械エネルギーに変え、さらにそれを電気エネルギーに変えるというステップを経由しないので、エネルギー変換効率が高くなるという利点がある。

1) ボルタ電池と同じように亜鉛とアルミ板を希硫酸に浸けると亜鉛の方が負極となり、イオン化傾向にもとづく予想とは一致しない。これは実際のアルミ板が酸化皮膜で覆われているためである。

## 5. 光電池

金属のように電気を通しやすいものを導体といい、ガラスや紙のように電気を通さないものを絶縁体という。その中間のもの、つまり少しだけ電気を通すものを半導体という。純粋なケイ素 Si それ自身も半導体であるが、それに不純物を少量混ぜるだけで性質の異なるものがつくれる。ケイ素に対して電子不足の元素、たとえばガリウム Ga をまぜると p 型半導体となり、電子過剰な元素、たとえばヒ素 As を混ぜると n 型半導体となる。これら p 型と n 型半導体を重ね合わせ、その接合部に光をあてると、光電効果によって電子と正孔（電子が抜けたあとにできる正の電荷をもつ穴）が生じ、これがそれぞれ逆方向にひきつけられるため電圧が発生する（図 2）。これを利用したものが太陽電池である。

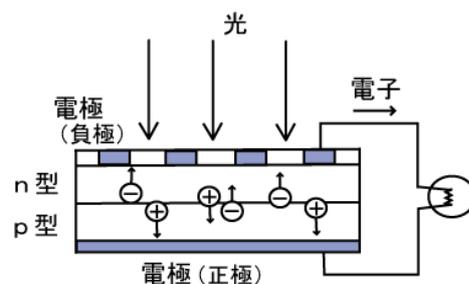
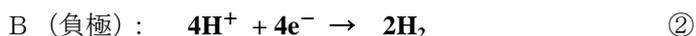
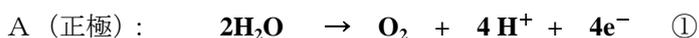


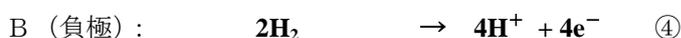
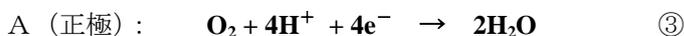
図 2. 光電池の原理

## 6. 水の電気分解とその逆反応

希硫酸などの（電気分解されない）電解質を含む水に白金電極を入れて電源につなぐと、次のような反応が起こり、正極には酸素、負極には水素が発生する（図 3、図 4）。ここで、 $e^-$  は電子である。



水の電気分解を止めて電源を切ると、電極の白金を触媒とする逆反応が起こり、電気が逆流する。1839 年にイギリスのグローブがこの現象を発見した（図 5）。



燃料電池は現在までに種々の型のもが開発されているが、電解質に何をを用いているかが異なるだけで原理は同じである。電解質中をイオン ( $\text{H}^+$  など) が移動することと引き換えに、電気が流れる。

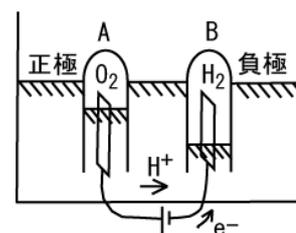


図 3. 水の電気分解（白金電極）

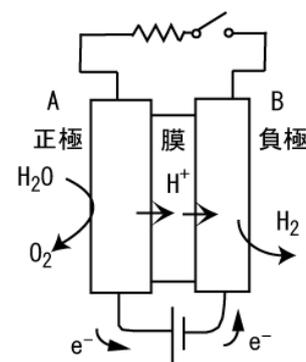


図 4. 水の電気分解(セル)

## 7. 固体高分子形燃料電池

常温で作動し、また小型化も可能である点で、固体高分子形燃料電池（PEFC）の実用化が進んでいる。これはフィルム状の高分子膜を 2 枚の電極板ではさんだものであり（これら 1 組をセルという）、高分子膜の中をプロトン ( $\text{H}^+$ ) が移動できるので、それが電解質の代わりになっている。電極板の表面には触媒として白金の微粒子が固定してある。水の電気分解にも使える、可逆性の燃料電池セルが開発されている（図 4、図 5）。燃料電池の出力は、セルの面積が大きいほど電流が大きくなり、セルを積み重ねることにより電圧が上がる。<sup>2)</sup>

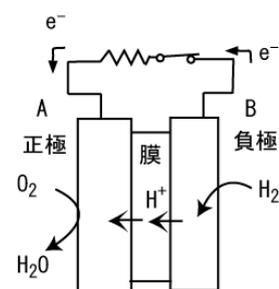


図 5. 燃料電池（セル）

2) 電気回路中の負荷に流れる単位時間あたりの電気エネルギーは、電力（＝電圧×電流）として表わされる。例えば電圧が 0.5 V で電流が 0.2 A のとき、電力は 0.1 W（ワット）である。

## [実験]

### 1. 二種類の金属板の積み重ね

金属板と同じ長さに切った短冊状ろ紙を蒸留水<sup>1)</sup>に浸し、銅板とアルミ板の間にはさむ(Cu/ろ紙/Al)。そして、上面と底面の金属板の電圧をテスターで測る。(銅 Cu が正極、アルミニウム Al が負極のはずである)。さらにこれを順番に Cu/ろ紙/Al/Cu/ろ紙/Al/Cu/ろ紙/Al・・・のように重ねていき、5対まで重ねたときの電圧の変化を測る。また、電子メロディー<sup>2)</sup>につなぎ、鳴るかどうか試してみる。同様にして、銅板と亜鉛板の組み合わせ(Cu/ろ紙/Zn/Cu/ろ紙/Zn・・・)も試してみる。

### 2. ボルタ電池

100 ml ビーカーに蒸留水を 70 ml 入れる。銅板と亜鉛板を電圧計(テスター)の赤と黒の線にそれぞれミニムシクリップ付きリード線につなぐ。2つの金属板が接触しないように気をつけながらビーカーの中に入れ、このときの電圧(無負荷電圧)を記録する。そして、電子メロディーをテスターと並列につなぐ。また電子メロディーのかわりにソーラーモーター<sup>3)</sup>にもつないでみる。次に金属板を一旦ビーカーから取り出してから、3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (硫酸)を 8 ml 追加し、ガラス棒でよく攪拌する。(これで硫酸の濃度が約 0.3 M になる)。再度、銅板と亜鉛板をビーカーの中に入れ、電圧を測定し電子メロディーおよびソーラーモーターにもつないでみる。<sup>4)</sup> 測定が終わったら、すぐに金属板を希硫酸から取り出し、水でよくゆすいでおく。<sup>5)</sup>

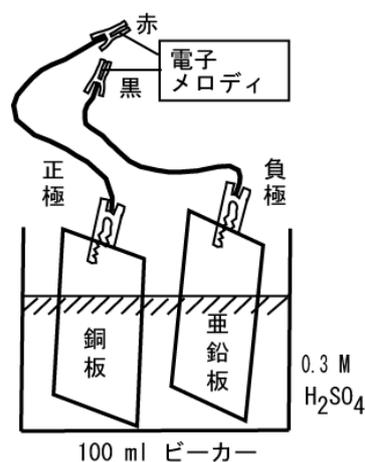


図 6. ボルタ電池

### 3. 水の電気分解と燃料電池

①燃料電池実験器<sup>6)</sup>を準備する。(もしタンクCとDに満タンではなくとも水が入っている場合には準備が終わっているので、以下の操作は行わずに②へ進む)。セル側面のゴムキャップ(XとY)をはずし、水がもれてもいいように紙を下にあてておく。タンクDの上から蒸留水をゆっくり注ぎ、ゴムキャップYを外した口から蒸留水が流れ出るようになったらやめて(タンク下部およびチューブの中を水で満たし)、ゴムキャップをはめる。もう一方のタンクCにも同様にして蒸留水を追加し、ゴムキャップXをはめる。

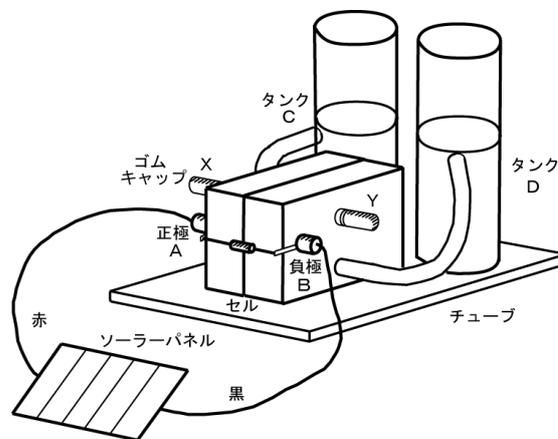


図 7. 燃料電池実験器

②太陽光(雨天の場合は白熱灯の光)をソーラーパネル<sup>7)</sup>にあて、発生している電圧を測定する。ソーラーモーターにもつないで、回転することを確認する。

- 1) 蒸留水のかわりに飽和食塩水を用いても、電圧はあまり変わらない。
- 2) 電子メロディーの作動電圧は 1.2 V から 3.6 V。
- 3) ソーラーモーター (H-158) の定格電圧は 0.4 から 1.5 V, 定格電流は 16 から 20 mA。
- 4) 電圧が低下しても、3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (過酸化水素水) を Cu 板の付近に 2 ml 程度加えると多少は回復する。
- 5) 特に亜鉛板は硫酸に溶けてしまい、再利用できなくなる。
- 6) この燃料電池実験器はドイツの h-tec 社によって開発された。
- 7) ソーラーパネルの面積は  $90 \text{ cm}^2$ , 最大電圧 2 V, 最大出力 0.5 W。

③ (曇や雨の場合は、この操作は省略して④へ進む。) 既にタンク C と D 内に気体がたまっている場合、それらの体積をメモする。次にソーラーパネルの端子をセルにつなぎ、太陽光をあてると水の電気分解が始まる<sup>8)</sup> 天候にもよるが、約 5 分で水素が 5 ml 程度たまるはずである。<sup>9)</sup>

④ソーラーパネルの端子をはずし、セルの正極 A と負極 B 間の電圧を測定する。<sup>10)</sup> 次に電極 A と B をソーラーモーターにつないでみる。

#### 4. 燃料電池自動車模型

①水素ステーションから出ている長い方のチューブを車体側面の燃料注入口につなぐ。<sup>11)</sup> 水素ステーションの反対側から出ている短いチューブに、注射器をつなぎ、車の水素タンク (小さい風船) 内の空気を完全に吸い出した状態で、注射器と水素ステーションとの接続を切り離す。

②水素ステーションのスイッチを OFF から太陽マークに変え、水を電気分解する。<sup>12)</sup> 風船がふくらみ、外側のプラスチックの円筒形にほぼなったら、ステーションの電源を切りチューブをはずす。<sup>13)</sup>

③直線距離を長くとれる場所で、車体の底のスイッチ (小さい黒) を入れて車を走らせ、何秒走ったか記録する。<sup>14)</sup>



図 8. 燃料電池自動車模型 H-racer<sup>15)</sup> と水素ステーション

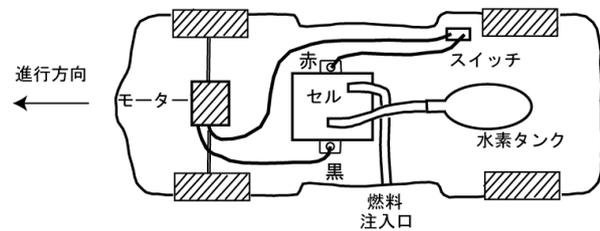


図 9. 燃料電池自動車模型の構造

#### [課題]

1. (Cu/ろ紙/Al)の電池で、Al が負極になるのはどうしてか。
2. 固体高分子形燃料電池で、高分子膜はどのような役割をしているのか。
3. 図 7 のタンク C と D には、それぞれ何の気体がたまるのか。
4. 自動車模型 H-racer で、酸素は車体のどこから取り入れているのか。

- 
- 8) 水の電気分解の電圧は理論的には 1.23 V であるが、実際にはそれ以上の電圧をかける必要がある。
  - 9) 水が満タンの状態から始めた場合は、目盛 0 のところまでくるまでに気体が約 3 ml 発生している。
  - 10) セル面積は 4 cm<sup>2</sup>. 電気分解器としての出力 1 W, 許容電圧 (直流) 0~2 V, 許容電流 2 A. 燃料電池としての出力 0.5 W, 電圧域 0.3~0.9 V (理論的には 1.23 V であるが、ロスがあるため低くなる)。
  - 11) チューブの先端の突起部分を注入口の切り込みに合わせ、少し押しながら右に 90 度回す。
  - 12) ソーラーパネルを接続して、太陽光による水の電気分解も可能だが、時間がかかるので、ここでは AC アダプターを使用する (無負荷電圧 5.06 V, ステーション接続時の負荷電圧 2.08 V)。乾電池 (単三 2 本) を入れ、スイッチを「DC」にして使うこともできる。水素ステーションは連続して 20 分以上使うと故障するので、必ず電源を切ること。また、水素は引火性の気体なので火気厳禁。
  - 13) 風船を円筒内で目いっぱいふくらませすぎると、ゴムのシールが取れてしまうので注意する。バルブを切り離すときは、押さないで早く回す (押すと燃料が漏れてしまう)。
  - 14) この自動車模型は直進しかできないので、進行方向に障害物がある場合には指で方向転換させる。走行時間は最長 3 分程度である。風船に燃料が十分あるのに車がまったく動かない場合もある。その時は、次のいずれかの方法で補助してやるとよい。車を後ろから押す、スイッチを一旦切って入れ直す、あるいはアイドリングさせ (タイヤをしぼらく空回りさせ) てから走らせる。
  - 15) H-racer は 2003 年にシンガポールに設立された国際的企業ホライゾン (Horizon) 社が開発したもの。