

「電気分解した後が、燃料電池になっている」 は本当？

NAKAZAWA Katsuyuki

中澤 克行

兵庫県立神戸高等学校 主幹教諭

中学校理科3年用の教科書¹⁾で扱われている「化学変化と電池」の単元に、燃料電池のしくみの説明が載っている。「(簡易)電気分解装置で水の電気分解を行った後、電源を外して電極に電子オルゴールをつなぐと、水素と酸素が化合するときに出るエネルギーで電子オルゴールが鳴る。このしくみの電池を燃料電池とよぶ。」この記述は正しいのだろうか。このとき電流が流れる主な要因は燃料電池としての反応ではなく、酸・塩基電池が構成されていることやキャパシタ⁴⁾(電気二重層コンデンサ)として充電されていることであろうと考えられる。

1 はじめに

炭素棒を電極として電解質水溶液の電気分解をした後、電源をはずし、電子オルゴールなどを接続すると電流が流れ動作する。(図1)簡単にできるこの実験を演示し、「このとき電気分解で生じた水素と酸素が反応して起電力が生じている。つまり、これは燃料電池である。」という説明をしているのをあちこちで見聞きする。全国各地の学校の教室で、実験教室で、課題研究のテーマとして、また Web ページなどでもよく見かける。この実験について、高校「化学」で学習する化学反応が起こる仕組みで考えると、触媒なしで、常温で水素と酸素が反応していることになり、燃料電池としての反応が起こっているという説明は本当だろうかという疑問をいだくであろう。ではなぜ電流が流れるのだろうか。

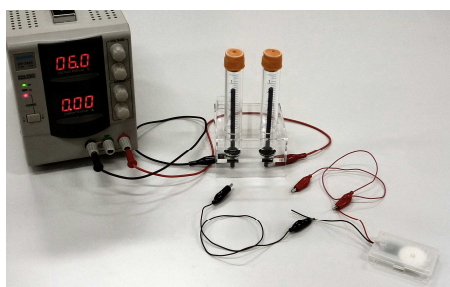
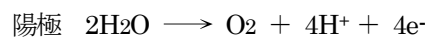
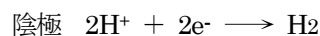


図1 簡易電気分解装置を使った実験の様子

2 電気分解で起こる現象

例えば希硫酸水溶液に2本の炭素電極を浸し、電圧1Vをかける。このとき、最初だけ充電のための電流が流れるが、電気分解は起こらず気体は発生しない。電流もほとんど流れない。このとき、電極と溶液の界面に異符号の電界面が向き合った電気二重層ができる。(図2)つまり、キャパシタが充電された状態になる^{2) 3)}。理論上、水の電気分

解には少なくとも1.23Vの電圧が必要で、実際にはそれに加えて電極材料によって異なる過電圧²⁾と言われる電圧を加えると目に見える電気分解反応、つまり水素と酸素の気泡の発生が起こる⁴⁾。希硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を使った水の電気分解の生徒実験は約6Vで行われることが多い。希硫酸を使って電気分解を行うと、次の反応が起こる。



電気分解が進行すると、陰極では H^+ が消費されるため付近の溶液のpHが上昇し、陽極では H^+ が生成するため付近の溶液のpHは低下する。このようにして、両極付近の H^+ の濃度に差が生じて酸・塩基電池³⁾の状態になる。

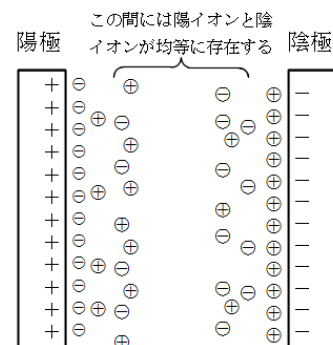


図2 電気二重層の概念図
水溶液中の ⊕:陽イオン ⊖:陰イオン

3 実用の燃料電池

分子が反応するためには活性化状態とよばれるエネルギーの高い中間状態を経由しなければならない。反応物を活性化状態にするのに必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという⁵⁾。水素と酸素を混ぜて反応させるには、加熱や火花放電で点火するか、常温なら白金などの触媒を用いる必要がある。燃料電池においても必ず触媒が必要である。希少で高価な白金を使い、水素を酸化して水素イオン

と電子を取り出す反応を促進している。白金は、表面に水素分子を吸着して、原子状態に解離させ、低い温度でも反応が起きやすくしてくれる。各企業や研究機関で、白金に変わる安価な触媒の開発が旺盛に行われており、実用燃料電池のコストや性能向上のキーになっている。

4 電気分解後に電流が流れるのはなぜか

炭素棒による電解質水溶液の電気分解後に電流が流れる原因を実験結果から考えてみた。

① H₂ と O₂ の気体を混合しても常温では反応しない。混合させるには高温にするなど外部から活性化エネルギー以上のエネルギーを与えるか、触媒を作用させて活性化エネルギーの低い反応経路をつくる必要がある。

燃料電池では H₂ と O₂ の反応が別々の電極上で起こるので活性化エネルギーは気体同士の反応とは異なる。そうだとすると、炭素の触媒作用は非常に小さいので H₂ と O₂ が反応しているか疑問である。

② 燃料電池であれば、電気分解でエネルギーを蓄えなくても、外部から H₂ と O₂ を溶液と電極の界面に供給すれば起電力が生じる。しかし、この炭素電極の電気分解装置であらかじめ電気分解せずに、H₂ と O₂ を電解質溶液と電極の界面に送り込んで起電力は生じない。

③ 白金黒電極で作成した自作の燃料電池で、電気エネルギーを消費すると H₂ と O₂ の体積が目に見えて減少していく。しかし、この炭素電極の電解装置で、電気分解後の気体の量が同様に存在する状態から電気エネルギーを取り出しても H₂ と O₂ は減少しない⁶⁾。

④ 水の電気分解は水素過電圧があるために、白金電極で 1.7~1.8 V 以上（炭素電極では約 2 V 以上）の電圧をかけないと H₂ と O₂ は発生しない。

しかし、炭素電極の電解装置では、それ以下の低い電圧でも充電ができる。このとき十分に時間をかけても H₂ と O₂ の発生は見られない。

⑤ 電気分解の後、適当な抵抗を接続し徐々に放電した場合、H₂ と O₂ が燃料電池としての反応をしているのであれば、H₂ と O₂ が界面に存在している間は起電力はほぼ一定値（約 0.9V）を保つ。しかし、この装置では、徐々に電圧が低下していく。（図 3）

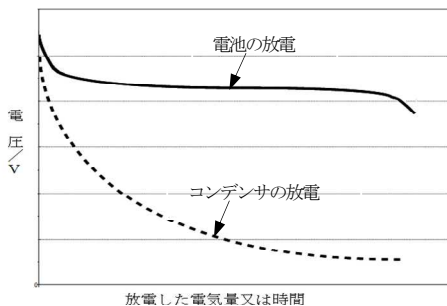


図3 電池とコンデンサの放電曲線。電気分解後の放電は、コンデンサに似た曲線になる。

⑥ H₂ と O₂ が反応するのであれば酸化還元電位から起電力は決まる。H₂ と O₂ の燃料電池の起電力は約 1.2 V である。しかし、この装置で、6 V で電気分解した直後の電圧は、2 V 近く出る。その後、⑤と同様に徐々に電圧が下がっていく。これは、H₂ と O₂ の反応ではなく、別の変化によって電位差が生じている証拠であろう。

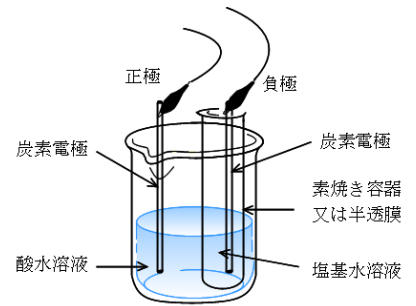


図4 酸・塩基電池の概念図

両極付近のH⁺濃度の違いで生じた電極電位の差によって起電力が生じる。

⑦ 電気分解後に電位差が生じる原因は電気分解後にできた酸・塩基電池と電気二重層などが考えられる。福島県立相馬高校3年生が非常に詳細に実験をして、この結論を導いている⁷⁾。

5 おわりに

電気分解後に電流が流れる現象は、簡単に「H₂ と O₂ が燃料電池の反応をしている」と言い難い様々な要因が関係している。この現象を燃料電池の説明として扱うのは適切とは思えない。正しい原理の理解へ導くためにも学校教育において、生徒たちには、高価であっても触媒を使った装置で演示して見せる方が、教育的だと考えられる。

参考文献

- 1) 例えば 岡村定矩, 藤島 昭ほか, 新しい科学3年, 東京書籍, 2012
- 2) 渡辺 正, 化学と教育 **2012**, 60, 114-117
- 3) 渡辺 正 編著, 電気化学, 丸善, **2001**
- 4) 渡辺 正 共著, 高校で教わりたかった化学, 日本評論社, **2008**
- 5) 例えば 竹内敬人ほか, (高校理科用教科書) 化学, 東京書籍, **2013**
- 6) 足利裕人, <http://www.geocities.co.jp/Technopolis/2931/index.html> (2013年3月現在)
- 7) 福島県立相馬高等学校, 炭素電極電池の可能性を探る, 野口秀雄賞論文集, **1993**

用語解説

- *1 **キャパシタ（電気二重層コンデンサ）**：活性炭と電解液の界面に発生する電気二重層を動作原理として利用したコンデンサ。
- *2 **過電圧**：一定の速さで電極反応を起こさせるために必要な電圧から平衡電位（水の電気分解であれば最小電圧である 1.23 V）を引いた値。
- *3 **酸塩基電池**：電解質の濃度差によって生じる起電力を利用した電池を濃淡電池と言う。酸性水溶液と塩基性水溶液が混ざらないように半透膜や素焼きで隔てて、それぞれの水溶液に炭素電極を浸すと起電力が生じる。これは、H⁺の濃度差によるもので、酸・塩基電池（図4）とよばれる。



なかざわ・かつゆき

筆者紹介 [経歴] 1956年生まれ、1978年静岡大学理学部化学科卒業、同年兵庫県立尼崎高等学校臨時講師、1979年より兵庫県立学校教諭、2008年より現職。[専門] 科学教育、化学教育。[趣味] 青少年、高校生のための科学教育の推進。[連絡先] 657-0804 兵庫県神戸市灘区の下通1-5-1 (勤務先)。