

ボルタ電池の放電後、電解液が黄色になる2!?

鹿児島県立国分高等学校 サイエンス部 3年

中村鈴菜 大小田拓生 岡村香佳
吉村有結 山口真日斗

1. 研究動機

1800年にボルタによって発明されたボルタ電池は、亜鉛と銅を希硫酸に浸した一次電池であるが、放電の際に分極が発生するという欠点を持っている⁽¹⁾⁽²⁾。そこで減極剤として過酸化水素を添加したところ、放電後の混合溶液が黄色く変色することを発見した。この原因を解明するために本研究を行った。

2. 昨年度の研究

30 mass%の過酸化水素水 2 mL を添加した 0.5 mol/L 硫酸 50 mL に亜鉛板(型番126-0356, ケニス社, 以下「亜鉛板」と略す)を溶解させると、溶液が黄色く変色することが判明した。よって、溶液の変色はボルタ電池の電極反応によるものではなく、銅板も関与していないと結論付けた。また、標準電解液の硫酸の代わりに、硫酸と同じく強酸である硝酸または塩酸を用いたところ、硫酸の場合と同様の濃度で浸漬後の溶液は黄変した。

3. 仮説

Zn^{2+} 溶液は無色であるので、溶液が黄色く変色する理由として、亜鉛板に含まれる不純物の溶出が原因ではないかと考えた。

(1) 不純物の候補

亜鉛板を販売しているケニス株式会社に亜鉛板に含まれる不純物の詳細を問い合わせたところ、表1に示した成分が含まれているとの回答が得られた。亜鉛板の化学組成を表1に示す。

表1の元素のいずれかが溶液が黄変する原因であると考えた。

(2) ペルオキシチタン酸の生成

溶液が黄色く変色するための条件は①Ti, ②過酸化水素,

表1 亜鉛板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Zn	99.4
Cu	0.30~0.50
Al	0.002~0.004
Ti	0.02~0.04
Pb	0.02未満
Cd	0.01未満
Fe	0.01未満

③酸性溶液の3つであると考えた。それを踏まえて文献⁽³⁾を調べたところ、pH 1以下の硫酸酸性溶液中で赤橙色を呈し、過酸化水素の定量法にも用いられるペルオキシチタン酸の生成が溶液の黄変の原因ではないかとの仮説を立てた。

4. 方 法

本研究では、0.5 mol/L 硫酸 50 mL と30%過酸化水素水 2 mL を混合したものを標準溶液とし、各種の金属亜鉛を30分間浸漬して溶解させた。

(1) 亜鉛板に含まれる不純物の影響

仮説を確かめるため、亜鉛板(ケニス社型番126-0356, 純度99.4%), 亜鉛板より高純度な亜鉛ねじ止め(CPZ-1, DOWA ホールディングス, 純度99.995%), 亜鉛インゴット(Lecxin, 純度99.995%)をそれぞれ標準溶液に30分間浸漬した溶液の吸収スペクトルを可視吸光度計(ASV-S3, アズワン)を用いて測定し、比較した。

(2) 各不純物の影響

亜鉛板に含まれている各不純物の金属板をそれぞれ標準溶液に溶解させた。チタン板は電気パン用の耐腐食加工されたものを使用したため、各金属板を24時間浸漬した後に溶液のスペクトルを測定し、亜鉛板のスペクトルと比較した。また、各金属板の不純物の成分を以下の表2~4にそれぞれ示す。

(3) ペルオキシチタン酸による影響

市販のペルオキシチタン酸溶液 10 mL (株式会社ソウマ)に、亜鉛板を浸漬して黄変した溶液と pH が同じになるように硫酸を加え、黄変溶液とスペクトルを比較した。

5. 結 果 と 考 察

(1) 亜鉛板に含まれる不純物の影響

亜鉛インゴットや亜鉛ねじ止めを浸漬した溶液は無色であったが、亜鉛板(ケニス社)を浸漬した溶液は黄色くなり(図1), 吸収スペクトルは 350~450 nm 付近にブロードな吸収

表2 鉄板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Cu	0.02以下
Mn	0.12以下
P	0.012以下
S	0.005以下
Si	微量

表3 アルミニウム板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Si	0.25以下
Fe	0.4以下
Cu	0.05以下
Mn	0.05以下
Mg	0.05以下
Zn	0.05以下

表4 鉛板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Bi	0.0027以下
Sb	0.002以下
Sn	0.002以下
Cu	0.0005以下
Zn	0.0005以下
Fe	0.0005以下

銅板は不明. 亜鉛ねじ止めの成分は社外秘.



図1 30分浸漬後の溶液の色. 左: 亜鉛インゴット, 右: 亜鉛板. (オンラインカラー)

ピークを示した(図2). 亜鉛インゴットと亜鉛ねじ止めを浸漬した溶液の吸収スペクトルは吸収ピークを示さなかった. このことから亜鉛板に含まれる不純物の影響で溶液が黄色く変色したと考えられる.

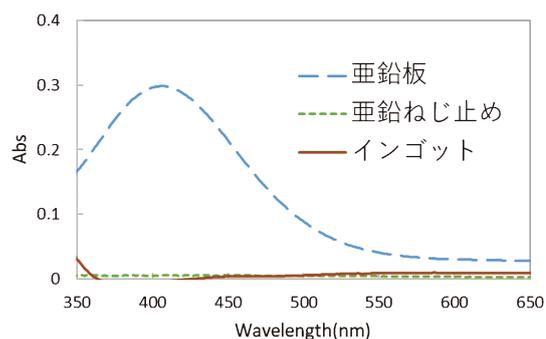


図2 亜鉛板, 亜鉛インゴット, 亜鉛ねじ止めを30分浸漬した溶液の吸収スペクトル. (オンラインカラー)

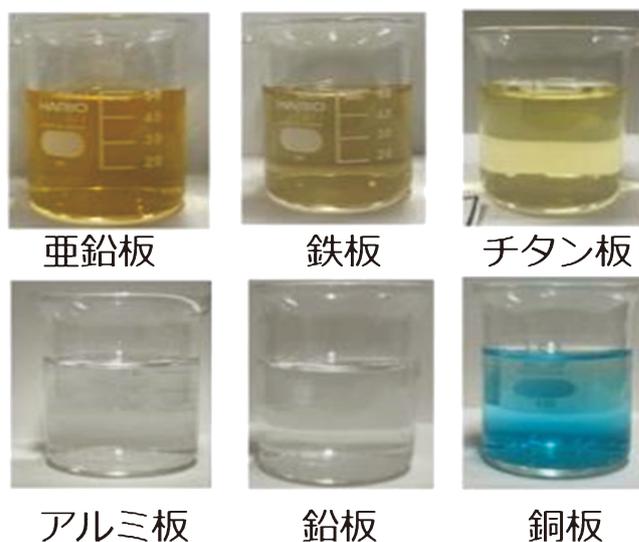


図3 各種金属板を24時間浸漬した溶液. (オンラインカラー)

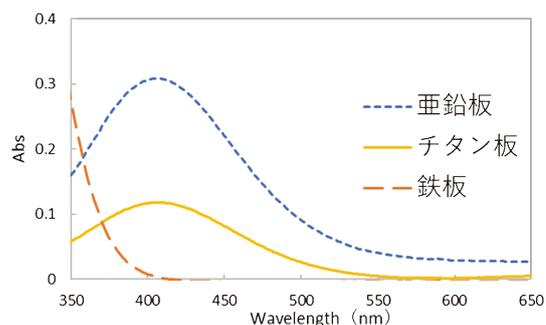


図4 亜鉛板, 鉄板, チタン板を24時間浸漬した溶液の吸収スペクトルの比較. (オンラインカラー)

(2) 不純物の溶解による各イオンによる影響

各金属板を浸漬して24時間経過後, 亜鉛板と同様に鉄板, チタン板を溶解させた溶液が黄色く変色した(図3). 不純物は H, N, O, Fe のみであったため, Ti か Fe の溶出が黄変の原因の可能性はある. 次に亜鉛板, 鉄板, チタン板を浸漬した溶液の吸収スペクトルを比較してみると, チタン板と亜鉛板の吸収ピークの波長が一致した(図4). 従って, 溶液

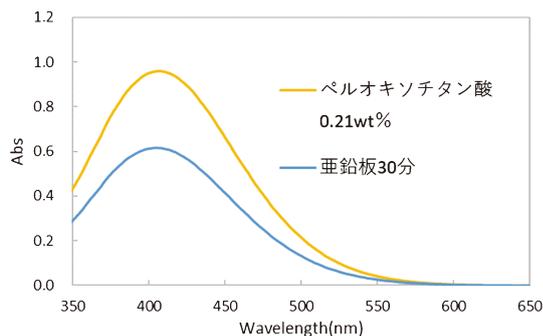


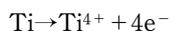
図5 亜鉛板とチタン板を浸漬した溶液の吸収スペクトルの比較。(オンラインカラー)

の黄変の原因は溶出した Ti だと考えられる。

(3) ペルオキシチタン酸の生成による影響

ペルオキシチタン酸溶液と亜鉛板の黄変溶液の吸収スペクトルを比較したところ、波長 405 nm 辺りでピークが一致した(図5)。つまり亜鉛板が標準混合溶液に溶解したとき、溶液が黄色く変色するのはペルオキシチタン酸が生成されたからと考えられる。

一之瀬弘道佐賀大学特任教授との議論により、溶液中で Ti が優先的に溶解する可能性が高いことが分かった。



また文献によると、強酸性下で金属チタンが溶解した溶液に過酸化水素が添加されると、以下のようにペルオキシチタン酸錯体を生成する⁽³⁾。



$\text{Ti} \cdot \text{aq}^{4+}$ やペルオキシチタン錯体 $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}^{4-n}$ は強酸性下で安定であり、 $n=2$ に近い構造のカチオン(陽イオン)として存在する。このペルオキシチタン錯体の生成がボ

ルタ電池の電解液が黄色く変色した原因だと考えている。

6. ま と め

- 亜鉛板に含まれる不純物の溶出により溶液が黄色く変色していることが分かった。
- チタン板を24時間溶解させた標準溶液は黄色く変色し、亜鉛板を溶解させた溶液と吸収スペクトルのピークが一致した。よって、溶液が変色する原因は Ti であると考えられる。
- 強酸性下で Ti^{4+} が過酸化水素と混合されるとペルオキシチタン酸錯体 $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}^{4-n}$ が生成する。これがボルタ電池の電解液が黄色く変色した原因だと考えている。

鹿児島大学の神長暁子先生から、研究の全般的なご指導・アドバイスなどをいただきました。佐賀大学の一ノ瀬弘道先生からペルオキシチタン酸の反応過程についてご助言をいただきました。また、ケニス株式会社から組成の詳細情報の提供をいただき、ありがとうございました。株式会社ソウマよりペルオキシチタン酸水溶液 200 mL 無償提供して頂きました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 文部科学省検定済教科書(改訂版)新編 化学基礎, 数研出版, (2021), 138.
- (2) サイエンスビューー 化学総合資料 四訂版, 実教出版, (2021), 94.
- (3) 一ノ瀬弘道「微構造制御光触媒材料の開発と応用」佐賀県産業技術センター H15年度研究報告書(2003).
(2023年5月29日受理)[doi:10.2320/materia.63.198]
(連絡先: ☎899-4332 霧島市国分中央2-8-1)