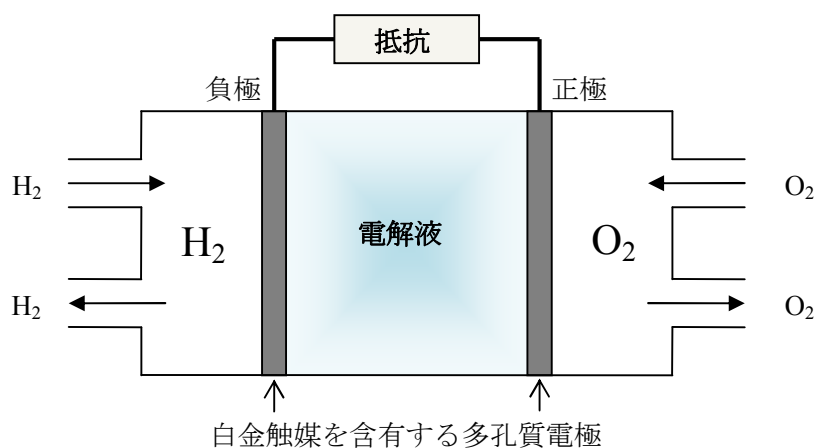


## 酸化還元反応と電気化学 12 いろいろな電池

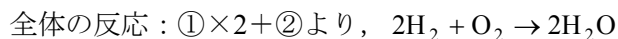
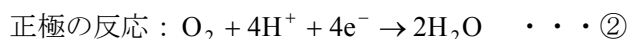
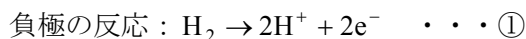
### A. 水素-酸素燃料電池

下図のように、内側に白金などを触媒として埋め込んだ多孔質電極で電解液を囲み、一方から水素を、他方から酸素を送り込む構造をもつ電池を水素-酸素燃料電池といいます。電解液には、塩基を用いる場合と酸を用いる場合があります。



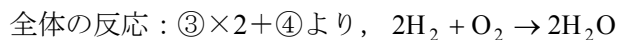
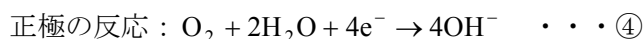
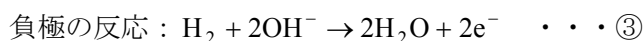
#### 電解液が酸の場合

濃リン酸を用います。



#### 電解液が塩基の場合

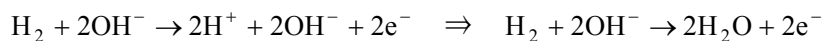
水酸化カリウム水溶液を用います。



#### 覚え方のコツ

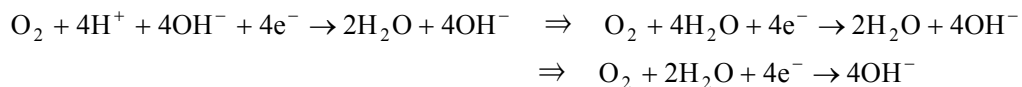
①を覚えて③を導く

①の両辺に  $2\text{OH}^-$  を加えると、右辺の  $2\text{H}^+$  が中和され  $2\text{H}_2\text{O}$  になり、式③が導けます。



②を覚えて④を導く

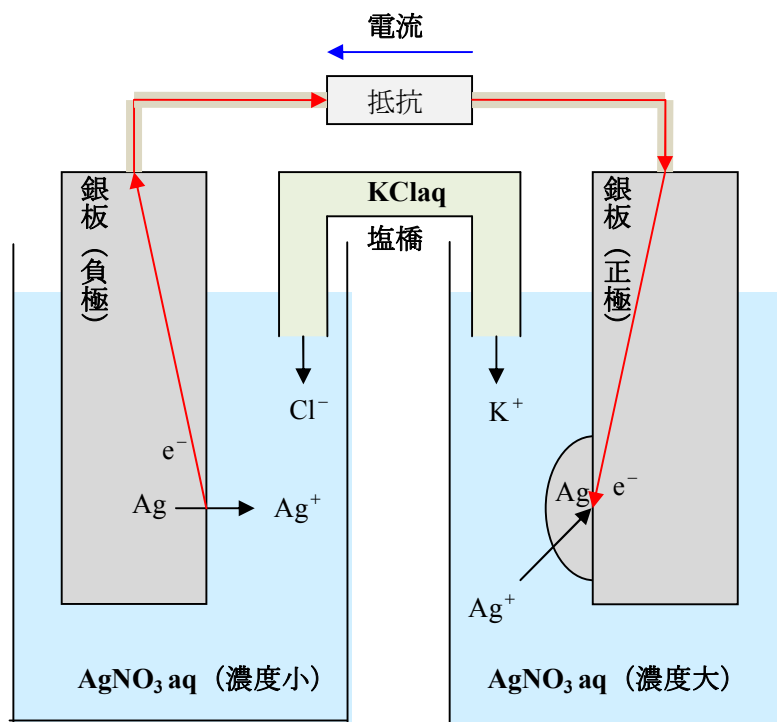
②の両辺に  $4\text{OH}^-$  を加えると、左辺の  $4\text{H}^+$  が中和され  $4\text{H}_2\text{O}$  になり、式④が導けます。



B. 濃淡電池

下図のように、2枚の銀板を濃度の異なる硝酸銀水溶液に浸し、  
両水溶液を塩橋でつないだ電池を濃淡電池といいます。

塩橋とは、U字型のガラス管に KCl などを電解質として含む寒天またはゼラチンのゲルを充填したものです。



電解液の濃度が小さい側では、銀板が溶けて電子を放出し、  
濃度が大きい側では、電解液中の銀イオンが電子を獲得して銀が析出します。  
両電解液の濃度が等しくなると、放電は終了します。

### C. 局部電池

電子の移動が電池内部だけで起こるため、電気エネルギーを電池外部に取り出すことができない電池

#### 例題

トタン（亜鉛鉄板）とブリキ（スズめっき鋼板）とでは、それぞれの表面に傷がついて内部の鉄板が露出したときには、どちらがよりさびやすいと考えられるか。

#### 解説

トタン：鉄板のさびを抑える目的で、表面に亜鉛をメッキしたもの。

ブリキ：鉄板のさびを抑える目的で、表面にスズをメッキしたもの。

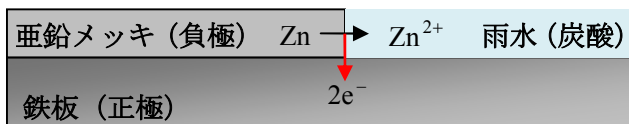
両者に雨水が付着した場合を考えましょう。

雨水は空気中の二酸化炭素などを吸収して、電解質水溶液になっているとします。この状況では、雨水を電解液、亜鉛と鉄、あるいはスズと鉄を一对の極板とした一種の電池が形成されることになります。

#### トタンに傷がついた場合

イオン化傾向は  $Zn > Fe$  なので、亜鉛が負極、鉄が正極となります。

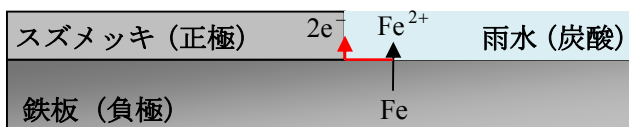
つまり、亜鉛側で酸化反応が、鉄側で還元反応が起こり、鉄板のさびの進行（酸化）は抑制されます。



#### ブリキに傷がついた場合

イオン化傾向は  $Sn < Fe$  なので、鉄が負極、スズが正極となります。

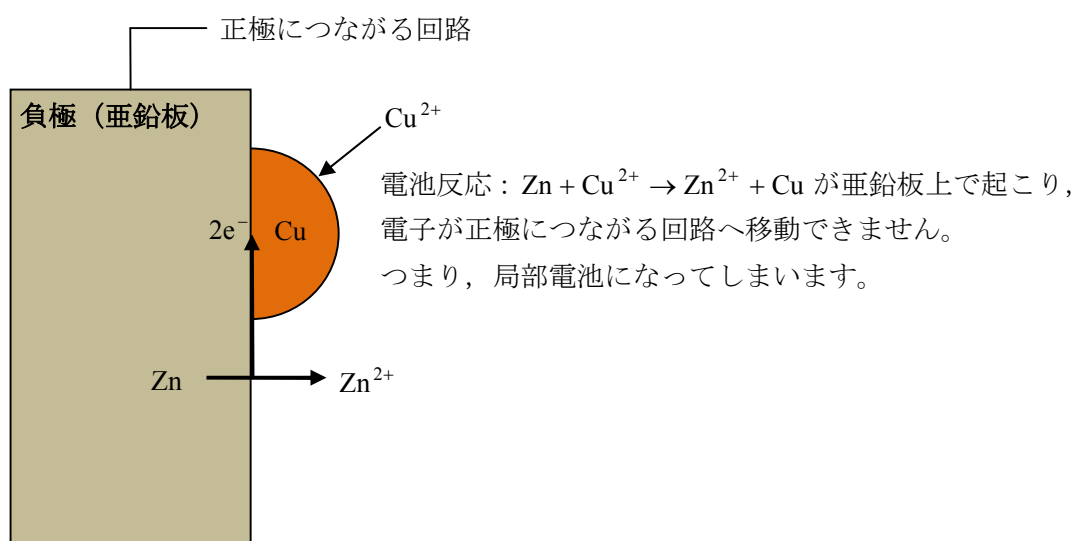
つまり、鉄側で酸化反応が、スズ側で還元反応が起こり、鉄板のさびの進行（酸化）は促進されます。



#### 解答

ブリキの方がトタンよりさびやすい。

ダニエル電池の素焼き板の役割と局部電池



D. リチウム電池

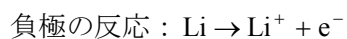
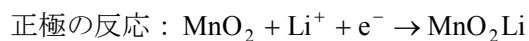
リチウム電池は充電できないので「リチウム一次電池」ともいいます。

負極：Li

正極： $MnO_2$ 、フッ化黒鉛などいろいろ

電解液：有機溶媒にリチウム塩を溶解させたもの

代表的なリチウム電池には、正極が  $MnO_2$  の二酸化マンガンリチウム電池があります。



補足：有機溶媒を用いる理由

リチウム原子はイオン化傾向が非常に大きいので水と容易に反応し、水素を発生しながら発熱します。したがって、負極 Li に対し水を溶媒とするのは危険です。

ゆえに、有機溶媒を用います。

E. リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は充電できるので「リチウム二次電池」ともいいます。

正極：CoO<sub>2</sub>

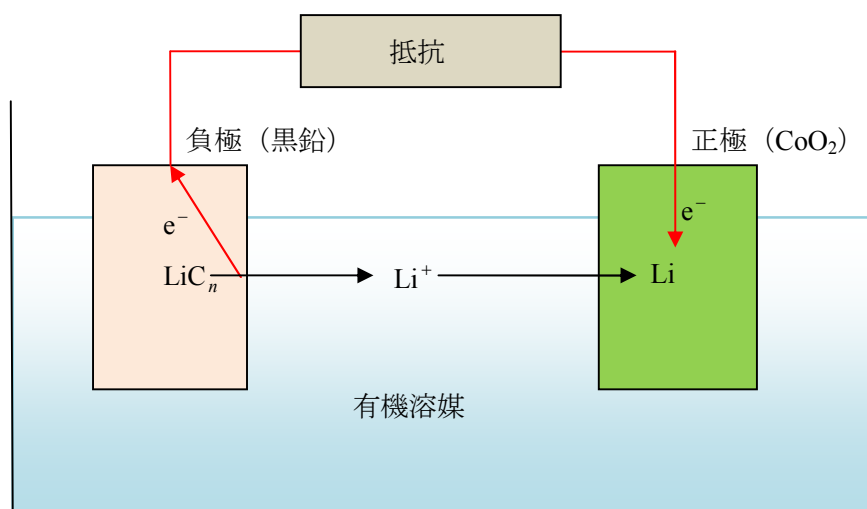
負極：黒鉛

放電

正極の反応： $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

負極の反応： $\text{LiC}_n \rightarrow \text{Li}^+ + n\text{C} + \text{e}^-$

全体の反応： $\text{LiC}_n \rightarrow \text{Li} + n\text{C}$



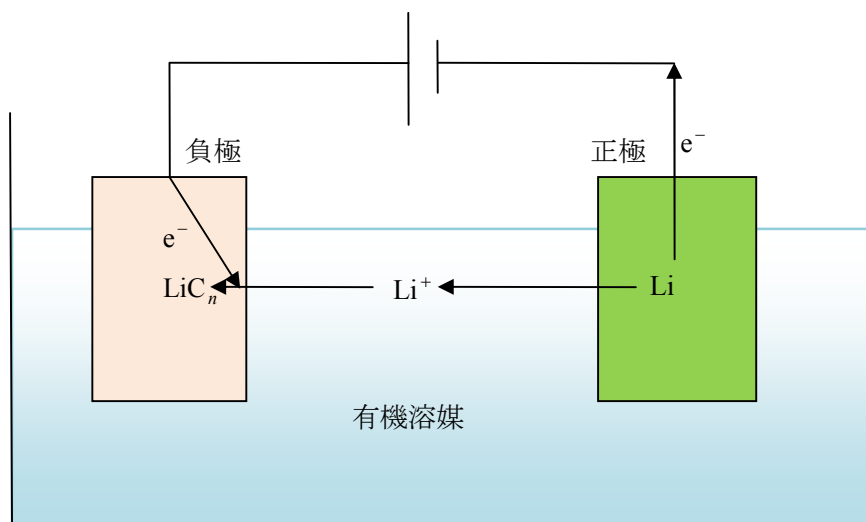
充電

充電時の反応は、放電時の逆反応だから、

正極の反応： $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

負極の反応： $\text{Li}^+ + n\text{C} + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_n$

全体の反応： $\text{Li} + n\text{C} \rightarrow \text{LiC}_n$



**補足 1：放電時の正極の反応で生成するのは、実際は Li ではなく  $\text{LiCoO}_2$  です。**

リチウムはイオン ( $\text{Li}^+$ ) の形で両極間を移動し、  
放電の際は Li となって正極 ( $\text{CoO}_2$ ) 中に入り込み、  
充電の際は Li となって負極 (黒鉛) 中に入り込みます。

**補足 2：有機溶媒を用いる理由**

$\text{LiC}_n$  (負極),  $\text{LiCoO}_2$  (正極) はイオン性化合物ではなく、  
リチウム原子が C (黒鉛) の層,  $\text{CoO}_2$  の層に挟まれた構造をした化合物です。  
つまり,  $\text{LiC}_n$  (負極),  $\text{LiCoO}_2$  の Li はイオンではなく原子です。  
リチウム原子はイオン化傾向が非常に大きいので水と容易に反応し、  
水素を発生しながら発熱します。  
したがって,  $\text{LiC}_n$  (負極),  $\text{LiCoO}_2$  (正極) に対し水を溶媒とするのは危険です。  
ゆえに, 有機溶媒を用います。

## ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>  
バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複製自由です。」に甘え、  
内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>