

# 第14回高校化学グランドコンテスト ～本校スーパーサイエンス部（化学）の発表と研究の軌跡～

富山県立富山中部高等学校教諭 浮田 直美

私たちスーパーサイエンス部（化学）は昨年の秋、高校化学グランドコンテストに初めて参加し、口頭発表を行いました。この第14回高校化学グランドコンテスト（主催：大阪市立大学・名古屋市立大学・横浜市立大学・読売新聞社）は、2017年10月28・29日に名古屋市立大学の宮田専治ホールで開かれ、1日目は90件のポスター発表があり、2日目は10件の口頭発表と3件の海外招聘校による口頭発表が行われました。大会では、全国の高校生の化学に関する活発な研究発表を知ることができただけでなく、1日目の夜には、レセプションパーティーに参加して、海外招聘校の皆さんも含め、他校のチームや先生方と交流することができました。

事前の論文審査で選ばれた10件の口頭発表はその様子がインターネットで世界に発信されるので、例年多くの発表校が英語で発表しており、私たちの発表も質疑応答も含めて英語で行いました。初めて参加した大会でしたが、事前に昨年度の大会の様子をインターネットや、大会のドキュメンタリー本である「高校生・化学宣言10」（遊タイム出版）で知ることができたので、生徒は今までの研究内容を分かりやすく英語で伝えることを目標に準備をしていきました。この大会で本校の発表は文部科学大臣賞を受賞することができ、加えて、今年の1月末から5日間行われた台湾でのTISF（Taiwan International Science Fair）にも参加することができました。

本校が発表した研究のタイトルは『銅の腐食と起電力 ～異なる濃度のNaCl水溶液と銅板を用いた電池～』です。その内容と研究過程について紹介したいと思います。

## 1 受け継がれてきた研究

今から4年前の化学実験室では、現在大学生になった部員たちが、銅や真鍮の腐食について研究していた。銅は腐食されにくい金属と考えられているが、16世紀のヨーロッパで始まった銅版画には腐食銅板印刷（エッチング）の技術が使われており、現在では塩化鉄(Ⅲ)溶液による銅の腐食技術が、電子回路のプリント基板作製に用いられている。このことに部員たちが驚きを感じたことが研究のきっかけである。

こうして、真鍮や銅が塩化鉄(Ⅲ)水溶液でどのように変化していくのか、1年以上の観察による膨大なデータと写真が蓄積されていった。酸化剤の $\text{Fe}^{3+}$ の変化も同時に観察していたので、もう1つの酸化剤である溶存酸素の影響を小さくするため、溶液上部にサラダ油を入れて、酸素を大気から溶液中に取り込みにくくする工夫も取り入れた。

この研究を通して、塩化物イオン $\text{Cl}^-$ には酸化被膜を破壊して腐食を進める働きがあることを学んだ。それならば、食塩水中でも銅は腐食されるのではないかと考え、銅板を高濃度の食塩水中に入れて観察を始めた。すると、溶液の上部に油を入れず大気中の酸素が取り込まれる状態にしておくと、1週間ほどで青白色の沈殿物の生成が認められ、溶存酸素により銅板が腐食されていくことが分かった。そして、さまざまな濃度の食塩水中に銅板を入れる実験が開始されたのである。

## 2 NaCl水溶液中での銅の腐食

① 0.09 mol/L、② 1.7 mol/Lの濃度のNaCl aq中に磨いた銅板を入れてから220日後の銅板の変化と生成物を図1に示した。

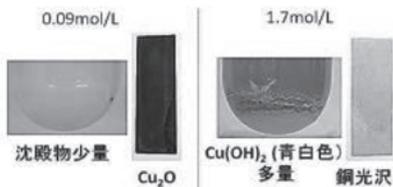


図1 NaCl aq 中の銅板と溶液内の変化 (実験開始から 220 日後)

低濃度の①では銅板表面は赤色の酸化銅 (I) に覆われ、生じる沈殿物は少量であった。一方、高濃度の②では銅板表面は銅単体の光沢があり、Cu (OH)<sub>2</sub> と考えられる沈殿が多量に生成した。

低濃度の①では銅表面が酸化被膜で覆われることで、溶存酸素との反応は進行せず銅内部は保護される。一方、高濃度の②では Cl<sup>-</sup> 濃度が高いため銅表面の酸化被膜はすぐに破壊され、溶存酸素によって次式の反応が起きて銅は速やかに 2 価の陽イオンにまで酸化され、多量の Cu (OH)<sub>2</sub> の沈殿が生じたと考えられる (図 2)。

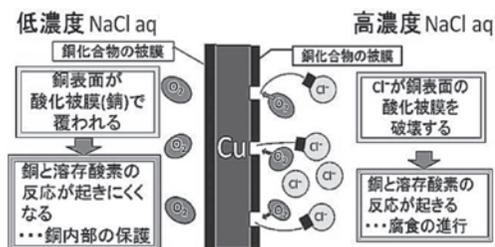


図2 NaCl 溶液の濃度差による銅の腐食の違いの説明図

①と②の銅板の酸化されやすさに大きな違いがみられたので、これらの銅板を導線でつなぐと、酸化がより進む高濃度の NaCl aq 中の銅板が負極となる電池ができるのではないかと考え、その起電力を高める方法を探っていった。

### 3 異なる濃度の NaCl aq に浸した銅板間に生じる起電力

次の (a)~(c) の電池 (図 3) を組み立て、電圧を測定した。(c) の電池で用いた活性炭は、酸素濃度を著しく高める役割をする。活性炭を液面から沈ませないために、低濃度溶液にポリアクリル酸ナトリウムを加えてゾル状にした。

(a) 0.09 mol/L NaCl aq に浸した銅板とセロハン

チューブ内の 1.7 mol/L NaCl aq に浸した銅板を導線でつないだ電池

(b) (a) の 0.09 mol/L NaCl aq にポリアクリル酸ナトリウムを約 2% 加えてゾル状にした電池

(c) (b) のゾルに活性炭をのせた電池

結果を図 4 に示した。予想通り、高濃度 NaCl aq 中の銅板が負極となった。そして、低濃度溶液の酸素供給量を増やした電池 (c) で電圧が上昇したことから、溶存酸素が正極活物質であることが確かめられた。正極と負極の反応は次式のように表される。

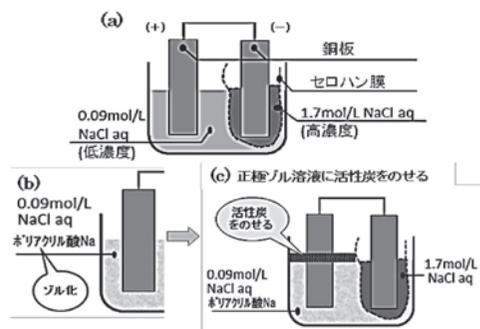
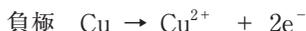


図3 (a) ~ (c) の電池

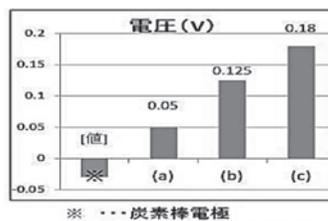


図4 (a) ~ (c) の電池の測定電圧

### 4 負極を飽和食塩水 (約 5.5 mol/L) に変える

負極を飽和食塩水に変えると、電圧は 0.29 V に上昇した。この結果から、濃度差を大きくすると起電力が大きくなることが予想された。また、この電池 1 個あたりの内部抵抗を求めると、50 Ω 前後と大きいことも分かった。

### 5 負極への塩酸の滴下と起電力との関係

0.09 mol/L NaCl aq、飽和 NaCl aq と銅板を用いて、図 5 に示した電池を組み立てた。負極の飽和 NaCl aq に 6 mol/L 塩酸を 20 滴 (0.6 mL) ず

つ加えるごとに、起電力の変化を測定した。飽和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aq または  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aq を染みこませた厚手のろ紙を塩橋に使用した。

$\text{NH}_4\text{Cl}$  の塩橋では塩酸の滴下に伴い起電力の上昇が起き、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の塩橋では高い起電力が保たれた (図6)。

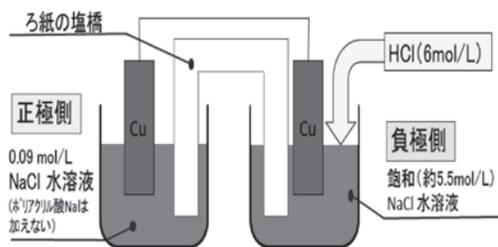


図5 塩酸を負極に加えていった実験装置の模式図

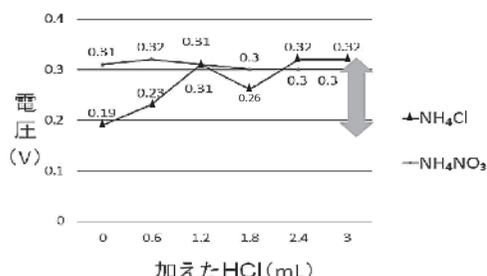


図6 塩酸を負極に加えていった実験の結果

この結果は、以下のことに起因すると考えられる。

- ①  $[\text{Cl}^-]$  の増加で酸化被膜がさらに破壊される
- ② 加えた  $\text{H}^+$  が、銅表面に生じた水酸化物、酸化物および炭酸化合物を溶解する
- ③ 塩酸は不溶性の塩化銅 (I)  $\text{CuCl}$  を溶解する
- ④  $[\text{H}^+]$  の大幅な増加による電気伝導度の上昇

## 6 負極銅板の表面積と起電力との関係

銅板、同質量の銅メッシュ (円筒状に丸める)、0.09 mol/L NaCl aq および飽

和 NaCl aq を用いて半電池をつくり、これら半電池すべての組み合わせの起電力を測定した。塩橋は飽和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aq を染みこませたろ紙を使用

表1 半電池

	(A)	(B)	(C)	(D)
NaCl 濃度 (mol/L)	5.5	0.09	5.5	0.09
銅の形状	メッシュ	メッシュ	板	板

表2 半電池の組み合わせによる起電力

負極 - 正極	電圧 (V)
(A) - (B)	0.227
(A) - (C)	0.302
(A) - (D)	0.305
(C) - (B)	0.217
(D) - (B)	0.044
(C) - (D)	0.240

した。

負極板が、メッシュ状で正極板が板状のとき、起電力が大きくなった (表2)。これは、銅の表面積が広いほど銅の酸化が進みやすいことに起因すると考えられる。

## 7 負極溶液の濃度と起電力の関係

前の実験で、負極溶液を 1.7 mol/L NaCl aq から飽和食塩水に変えると起電力が上昇した。そこで、負極側の NaCl 水溶液の濃度を 0.2 mol/L ~ 5.5 mol/L の間で変化させる実験を行った。正極側溶液は (ア) NaCl 水溶液, (イ) ポリアクリル酸 Na を加えた NaCl ゼルに活性炭を載せたものの 2 種類を用いた。塩橋は 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aq の寒天ゲルを入れた U 字管を使用した (図7)。

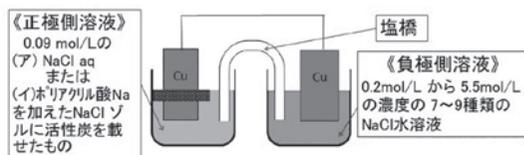


図7 負極 NaCl 溶液濃度を変化させる実験の装置

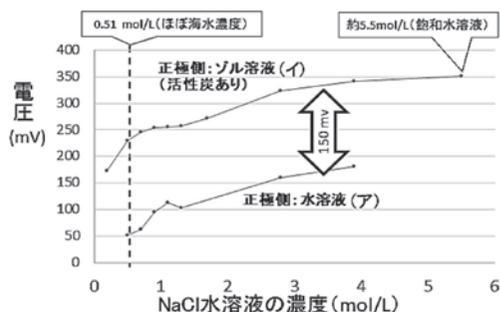


図8 負極 NaCl 溶液の濃度変化と起電力

負極の NaCl 濃度の上昇に従って、起電力は高まるが、その上昇率は小さくなっていくという結果が得られた。また、どの濃度でも (イ) が (ア) よりも約 150 mV 起電力が高かった (図8)。これは、活性炭により正極側溶液への酸素供給量が増えたことが反映されたと考えられる。

## 8 イオン交換膜を用いた電池の起電力

浸透圧実験器を使用して、飽和 NaCl aq と 0.09 mol/L NaCl aq の間に陽イオン交換膜または陰イオン交換膜をはさみ、銅線を差し込んで起電力を 20 分間測定した (図9, 図10)。イオン交

換膜はセレミオン<sup>®</sup>CMV および AMV (旭硝子社製) を、銅線は線径 2.6 mm のものを使用した。

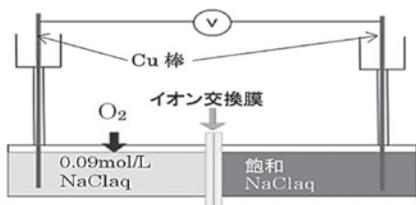


図9 イオン交換膜で溶液を仕切った電池の模式図

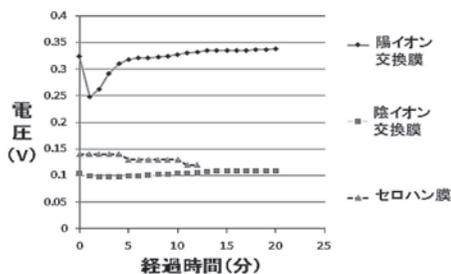


図10 半透膜で仕切った電池の時間経過にともなう起電力の変化

陽イオン交換膜を用いると起電力は 0.34 V の高い値で長時間一定に保たれたが、陰イオン交換膜を用いると起電力は 0.11 V と低い値であった。

陽イオン交換膜を用いると  $\text{Cl}^-$  が膜を通過できないので、酸化被膜を破壊する  $\text{Cl}^-$  の濃度が一定となり、安定した高い起電力が維持されると考えられる。溶液中の各イオンの動きは図 11 に示したようになっているのではないかと考えている。

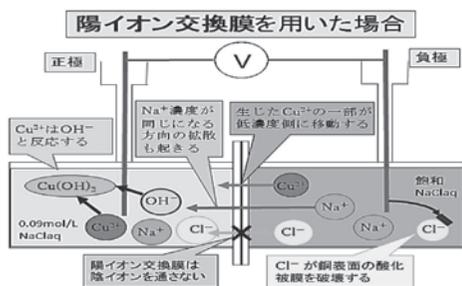


図11 陽イオン交換膜で仕切った電池におけるイオンの動き

## 9 結論

濃度の異なる NaCl 水溶液に浸した銅板間には起電力が生じ、酸化がより進む高濃度 NaCl 水溶液側が負極となる電池をつくることができる。これは、溶存酸素による銅板の酸化のされやすさの違いに起因している。また、陽イオン交換膜で NaCl 水溶液間を仕切った電池では、安定した高い起電力が得られる。

## 【おわりに】

本校の化学部の研究は、身近な素材で、実験器具も学校にあるものを用い、使用する試薬なども入手しやすいものを使用してきました。また、本校では2年から化学基礎の授業が始まるので、教科書を参考にしながら生徒が理解できるような分かりやすいテーマを選んできました。

どんなテーマでも実験をしていると小さな疑問が芽生え、粘り強く調べていくと、解決したかと思つたことからあらたな疑問が生まれ、どんどん実験結果が楽しみになり、こうして研究は引き継がれていきました。今回の研究は、生徒の探究心と、発表に向けて困難な時も前向きに解決していった姿勢が評価されたのだと思います。

しかし、文部科学大臣賞につながったのは、決して私たち化学部だけで成し遂げられたものではありません。ここに至るまで、多くの方々に支えられてきました。各大会でお世話になった方々、研究のアドバイスをしてくださった先生方、応援してくださったすべての皆様へ感謝申し上げます。



## 〈参考文献〉

- 1) 井上博之「海水・塩水・さび—塩分があると金属はどうしてさびやすいのか?—」ソルト・サイエンス・シンポジウム 2012 講演 1
- 2) 藤井哲雄 (2011) 『基礎からわかる金属腐食』日刊工業新聞社。
- 3) 長野博夫・松村昌信 (2010) 『よくわかる最新さびの基本と仕組み』秀和システム。
- 4) 松島巖 (2002) 『腐食防食の実務知識』オーム社。
- 5) 久保田賢治 (2013) 「金属の溶解機構の解析とその工業的応用に関する研究」『宇都宮大学博士学位論文』。
- 6) 旭川東高等学校化学部「塩化ナトリウム型ポルタ電池の正極反応」いばらき総文 2014 自然科学部門論文集。