

<電池，電気分解No. 1>

電池 cell

1. 電池の原理

酸化還元反応を利用して電気エネルギーを取り出す装置を**電池（化学電池）**という。

イオン化傾向の異なる2種類の金属を電解質水溶液に浸して導線で結ぶと，電流が流れる。イオン化傾向の大きな金属は酸化されて陽イオンとなり，水溶液中に溶け出す。生じた電子は導線を通して他方の金属へ流れ，そこで還元反応が起こる。このように，酸化還元反応に伴って放出される化学エネルギーを電気エネルギーに変える装置を電池（化学電池）という。

《電池》 酸化反応が起こって電子が流れ出す電極を **負極**，電子が流れ込んで還元反応が起こる電極を **正極** という。負極と正極をつないで，電池から電流を取り出すことを **放電** という。また，電流を流さない状態で両電極間に生じる電位差（電圧）を電池の **起電力** という。電池内で，酸化還元反応に直接関わる物質を**活物質**と呼び，負極で還元剤としてはたらく物質を **負極活物質**，正極で酸化剤としてはたらく物質を **正極活物質** という。

《ダニエル電池》 素焼き板を隔てて，銅板を硫酸銅（Ⅱ） CuSO_4 の水溶液に浸したものと，亜鉛板を硫酸亜鉛 ZnSO_4 の水溶液に浸したものとを組み合わせた電池を**ダニエル電池**という。この電池は1836年，**ダニエル**（イギリス）によって考案された。

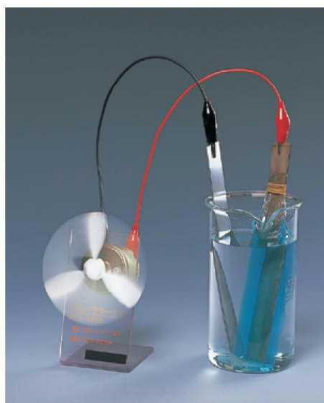
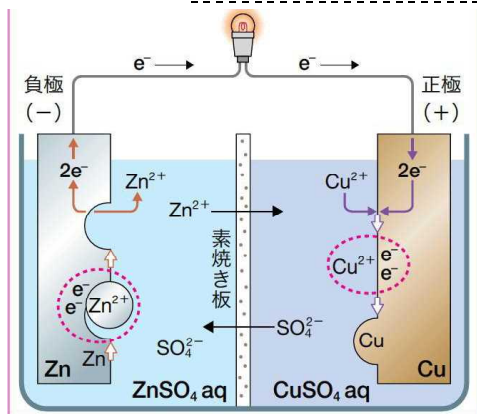
ダニエル電池の構成① **(-) Zn | $\text{ZnSO}_{4\text{aq}}$ | $\text{CuSO}_{4\text{aq}}$ | Cu (+)**

この電池では，両電極および電池全体で次の反応が起こり②，電子が導線を亜鉛板から銅板に向かって流れる。起電力は約 **1.1 V**である。

[負極] **$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$** (酸化)

[全体の反応] **$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$**

[正極] **$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$** (還元)



電池の基本形
ダニエル電池

▲図 2 ダニエル電池 素焼き板のしきりは，正・負両極の水溶液が混じるのを防いでいる。電流を流すと，素焼き板に空いている小さな穴を通して，陰イオンが負極へ，陽イオンが正極へ向かって移動する。電流を流すに従って， Zn^{2+} の濃度が大きく， Cu^{2+} の濃度が小さくなる。正極活物質の硫酸銅（Ⅱ）の濃度を高くすると，長時間電流を流すことができる。なお，右側に示した実際のダニエル電池では，素焼き板の代わりにセロハン膜を用いている。

① 一般に，電池の構成を表すには，左端に負極，中央に電解液，右端に正極を記す。

② 電池内で起こる反応を考えるときは，電極とそれに接する電解質水溶液を合わせたものを正極，負極と考える。

問1 次の金属を組み合わせてダニエル型の電池をつくった。次の問いに答えよ。

ア 銅と鉄 イ 亜鉛と銅 ウ 亜鉛と銀

(1) それぞれ負極となる金属はどちらか。

(2) ア～ウの中で、最も大きな起電力が得られるものを選び。 **ウ**

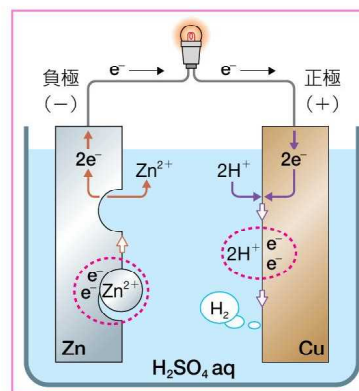


化学史

ボルタ電池

1800年にボルタ(イタリア)によって考案された**ボルタ電池**は、亜鉛板と銅板を希硫酸中に浸したものである。起電力は約1.1Vであるが、電流を流すとすぐに0.4V程度まで低下する。この現象を電池の**分極**という。ボルタ電池の構成を表すには、次のような**電池式**が用いられる。
(-) Zn | H₂SO₄aq | Cu (+)

一般に、電池の構成を表すには、左端に負極、中央に電解液、右端に正極を記す。



▲ボルタ電池

・身の回りで使っている電池の構造(中身)を知っていますか。

◆実用電池

現在、多くの種類の電池が実用化されている。代表的な実用電池の構成を表1に記した。

《一次電池 primary cell・二次電池 secondary battery》

電池から電流を取り出すことを**放電** dischargeという。**マンガン乾電池**や**アルカリマンガン乾電池**などは、放電し続けると起電力が低下し回復することができない。このような電池を **一次電池** という。

それに対し、**鉛蓄電池**や**リチウムイオン電池**などは、放電後、外部から逆向きの電流を流すと起電力を回復させることができる。

このような電池を **二次電池** または **蓄電池** storage batteryという。起電力を回復させる操作を **充電** chargeという。

▼表1 実用電池 MHは、条件により水素を吸収・放出する合金(水素吸蔵合金)である。

電池の名称		電池の構成			起電力 [V]
		負極での還元剤	電解質	正極での酸化剤	
一次電池	マンガン乾電池	Zn	ZnCl ₂ , NH ₄ Cl	MnO ₂	1.5
	アルカリマンガン乾電池	Zn	KOH	MnO ₂	1.5
	酸化銀電池	Zn	KOH	Ag ₂ O	1.55
	リチウム電池	Li	LiClO ₄	MnO ₂	3.0
	空気電池	Zn	KOH	O ₂	1.65
二次電池	鉛蓄電池	Pb	H ₂ SO ₄	PbO ₂	2.0
	ニッケル・カドミウム電池	Cd	KOH	NiO(OH)	1.3
	ニッケル・水素電池	MH	KOH	NiO(OH)	1.35
	リチウムイオン電池	Liを含む黒鉛	リチウムの塩	LiCoO ₂	4.0

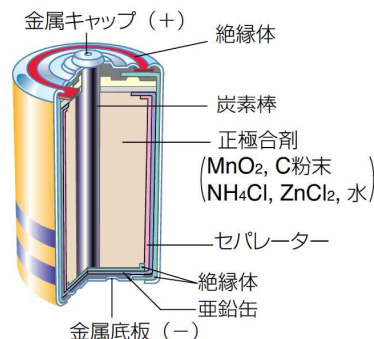
<電池，電気分解No. 2>

- ・充電式の電池（二次電池）は，充電できない一次電池とどこが違うのでしょうか。

《マンガン乾電池》 マンガン乾電池は図3に示すような構造をもち，よく用いられる一次電池である。



亜鉛Znが負極活物質となり， e^- を出して Zn^{2+} になる。正極活物質の酸化マンガン(IV) MnO_2 が e^- を受け取る。電解液には，塩化亜鉛 ZnCl_2 を主体とし，これに少量の塩化アンモニウム NH_4Cl を加えた水溶液を用いる。マンガン乾電池の起電力は約 1.5 V である。



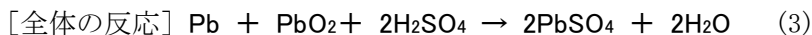
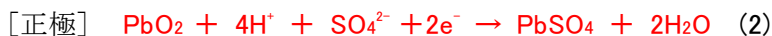
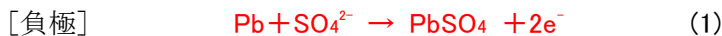
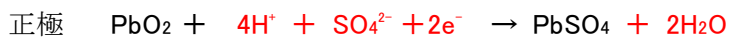
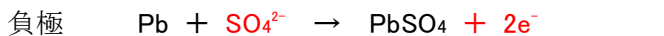
▲図3 マンガン乾電池の構造

- ① $(-) \text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2\text{aq.}, \text{NH}_4\text{Claq.} \mid \text{MnO}_2 (+)$ と書く場合もある。炭素は反応しない。
- ② 正極では次の反応が進む。 $\text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{NH}_3$

《鉛蓄電池 lead-acid battery》 鉛蓄電池は，自動車に用いられる代表的な二次電池であり，図4に示すような構造をもつ。負極活物質に鉛Pb，正極活物質に酸化鉛(IV) PbO_2 ，電解液に希硫酸 H_2SO_4 を用いる。

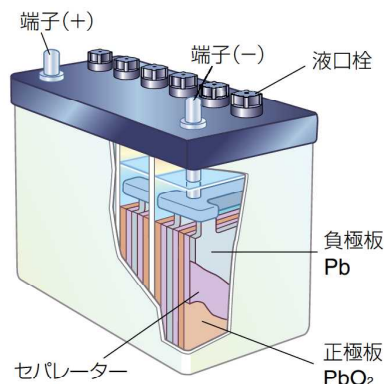


放電時，負極でPbが酸化され，正極で PbO_2 が還元される。両極の表面に硫酸鉛(II) PbSO_4 が生じ，電解液の硫酸の濃度は低くなっていく。



長時間放電すると，起電力はしだいに低下する。そこで外部の直流電源の+端子を正極に，-端子を負極につなぎ，放電時とは逆向きに電流を流して充電すると，両電極でそれぞれ放電(式(1)～(3))の逆向きの反応が起こり，電極と電解液がもとの状態に戻って起電力が回復する。

鉛蓄電池の起電力は 2.0 V である。



▲図4 鉛蓄電池の構造

放電により硫酸が消耗し，同時に水が生成するので希硫酸の密度が小さくなる。一方，充電すると密度が大きくなる。したがって，希硫酸の密度を測定すると，電池の充電・放電の状態がわかる。

問2 鉛蓄電池を放電すると正極板，負極板，電解質溶液の質量はどうか答えよ。

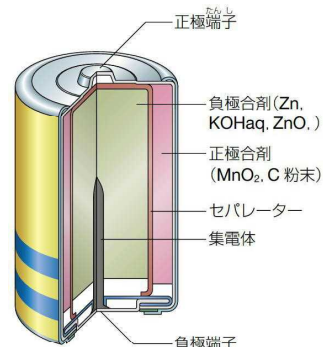
正極板 増加する 負極板 増加する 電解質溶液 減少する

※ 電池cell が結合したものをバッテリーbatteryという。乗用車では，6個直列に繋がっており12 Vで使用している。バスやトラックでは，12個で24 Vである。

《新しい実用電池》

《アルカリマンガン乾電池》 マンガン乾電池の電解液に酸化亜鉛を含む水酸化カリウムの水溶液を用いた電池。電解液の電気抵抗が小さいので、マンガン乾電池に比べて性能が著しく向上した。

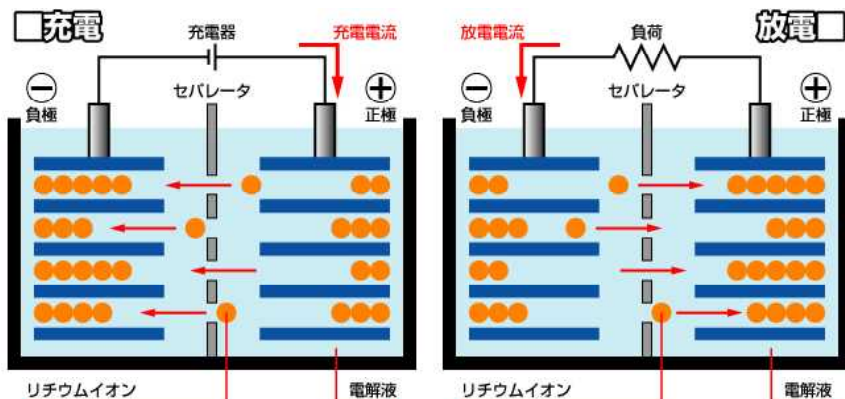
《リチウムイオン電池》 負極活物質にリチウム，正極活物質にコバルト酸リチウム，電解液にリチウム塩を溶解した有機化合物を用いる二次電池で，携帯電話の電池としてよく用いられる。



▲図5 アルカリマンガン乾電池の構造



▲図6 携帯電話に用いられているリチウムイオン電池

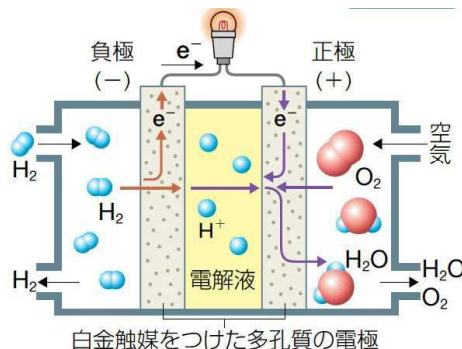
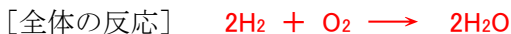
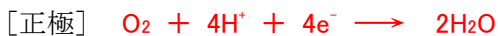


《燃料電池 fuel cell》 負極活物質に燃料，正極活物質に酸素を用いて，酸化還元反応で得られるエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置を燃料電池という。負極活物質に水素，正極活物質に酸素，電解液にリン酸水溶液を用いたリン酸形燃料電池（PAFC）を以下に示す。



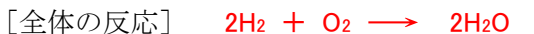
電極には白金触媒を含む黒鉛を用いる。

水素は負極で H^+ となり，これが電解液中を移動し，正極で酸素と反応して水になる。電池の起電力は約 1.2 V である。

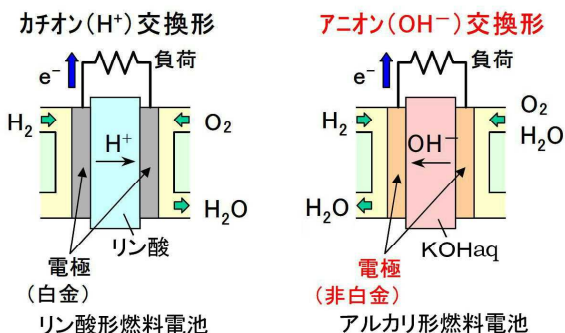


▲図7 燃料電池の構造

アルカリ電解質形燃料電池（AFC）



《歴史》 1839年 今から164年前にイギリスのグローブ卿William R. Grove (1811-1939)により希硫酸を電解質、白金箔を電極とした燃料電池が作られた。1965年 有人宇宙飛行船ジェミニ5号にアルカリ形燃料電池が搭載され用いられた。その後アポロ7号以後現在までアルカリ形燃料電池が搭載され用いられている。

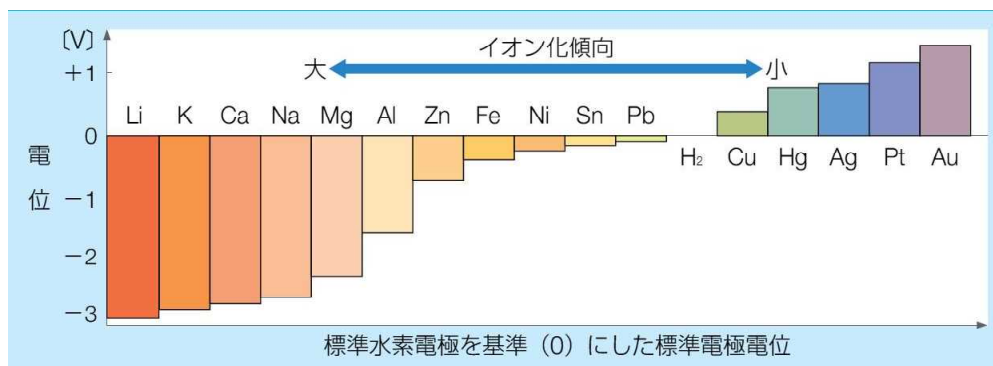


<電池，電気分解No. 3>

・イオン化傾向を定量的に表すことはできるだろうか。

《標準電極電位》

金属の陽イオンへのなりやすさは、水溶液中において、25℃， 1.013×10^5 Paで水素 H_2 が水素イオン H^+ になる性質の強さ，すなわち標準水素電極SHEと比較して，数値で表すことができる。これを標準電極電位 standard electrode potentialといい， E° [V]で示す。おもな金属の標準電極電位を下のグラフと表で示す。電位が低いほど，陽イオンになろうとする傾向が強いことがわかる。



電池反応	標準電極電位 [V]	電池反応	標準電極電位 [V]
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.045	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	- 0.138
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0.126
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.84	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0 (基準)
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.714	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.340
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.356	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0.796
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.676	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.799
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1.188
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.52
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.257		

▲標準水素電極を基準にした標準電極電位 電解液の濃度により値がわずかに変化する。

《標準電極電位の求め方》 水素イオンの濃度が1 mol/Lの溶液中に白金電極を入れ，その表面に25℃， 1.013×10^5 Paの水素ガスを通して接触させた標準水素電極と，ある金属を組み合わせでできた電池の起電力が，その金属の標準電極電位となる。

濃度，温度が異なるときは，以下のネルンストの式(Nernst equation)で求めることができる。次の式で示されるような酸化体 Ox と還元体 Red の間の電子授受平衡反応を考える。



$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{となる。} \quad \begin{array}{l} a : \text{還元側および酸化側の活量} \\ F : \text{ファラデー定数} \end{array}$$

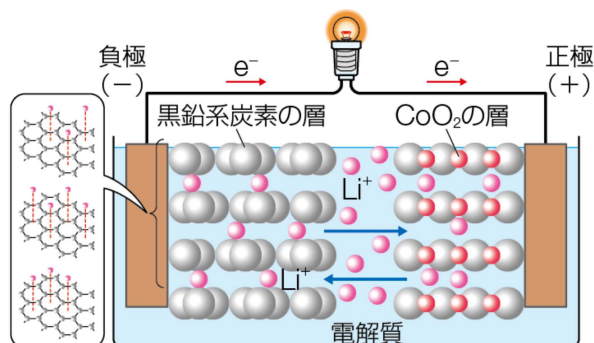
なお，25℃においては，次のように換算される。
$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{z} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

《電池の起電力の求め方》 1 mol/Lの金属イオン水溶液とその金属との組合せでできているダニエル型電池の起電力を標準電極電位から計算で求めることができる。たとえば，Cu-Znのダニエル電池であれば， $E = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$ となる。

《リチウムイオン電池のしくみ》

リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコン、電気自動車などさまざまな用途に用いられる二次電池である。負極に黒鉛Cに取り込まれたリチウム、正極にはコバルト（Ⅲ）酸リチウム LiCoO_2 を用い、電解質として、エチレンカーボネート（ $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ ）などの有機化合物にヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）などの塩を溶かしたものをを用いる。小型、軽量で高電圧（4.0 V）であり、電解液に水を含まないため、低温でも凍らず寒さにも強い。

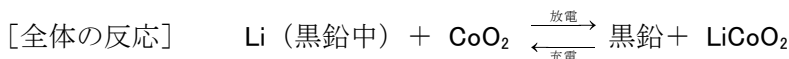
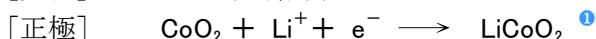
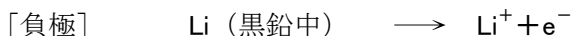
右図に示すように、黒鉛は、炭素原子が正六角形を基本単位とする層状網目構造を形成し、これらが積み重なった構造をしている。リチウムは黒鉛の層の間を出たり入ったりすることができる。炭素原子6個あたり1個のリチウムまで入るので、 LiC_6 と書くことが多い。一方、正極も CoO_2 が層状になっており、その層の間をリチウムが出たり入ったりする。



放電時には、負極では黒鉛中のLiが電子を奪われ Li^+ になる。生じた Li^+ は、電解質を通り正極の層の中に入り、そこで、 Li^+ は電子を受け取り LiCoO_2 として収容される。

（一）Li（黒鉛中） | リチウム塩など（有機化合物中） | LiCoO_2 （+）

放電時の反応は次のとおりである。



充電時には、正極では LiCoO_2 の中の一部のLi原子が電子を奪われて Li^+ になる。生じた Li^+ は、電解質を通り負極の黒鉛の層の中に入る。そこで電子を受け取り、Li原子は層の中に蓄えられる。

①十分に充電されたリチウムイオン電池では、 LiCoO_2 から約半分のLiが抜けた状態になる。放電時には、この抜けた部分にLiが収納されると考えてよい。このように、化合物の中には、各元素の原子数の比を整数で表すことができないものがあり、その場合は小数を用いて割合を表す。充電時の化合物は $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ と表されることが多い。

（2014年度 早稲田大学 理工系 改）

■次の文中の（A），（B），（C）に最も適する数値や語句を答えよ。原子量は $\text{Li} = 6.94$

リチウムイオン電池は、過塩素酸リチウムを有機溶媒に溶かした電解液、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）からなる正極、および黒鉛からなる負極で構成されている。リチウムイオン電池を充電すると、正極から一部の Li^+ イオンだけが電解液中に移動し、正極の組成が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に変化する（ $0 < x < 1$ ）。負極では Li^+ イオンが黒鉛に取り込まれる。このとき反応に関与したコバルトの酸化数は（A）に変化する。

リチウムイオン電池を1.0 mAの電流で30分充電したとき、負極の質量は（B）。また、電解液中の過塩素酸リチウムの量は（C）。

$$\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ A} \times 30 \text{ min} \times 60 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = \frac{x \times 10^{-3}}{6.94 \text{ g/mol}} \quad x = 0.129 \text{ mg}$$

（解） A：+3→+4 B：0.13 mg 大きくなる C：変化しない

<電池，電気分解No. 4>

鉱石から金属の単体を取り出すには，どうすればよいだろうか。

金属を含む鉱石から目的の金属の単体を取り出すことを金属の製錬という。製錬には，多くの酸化還元反応が用いられる。

●銅の製造 銅copper Cuは，天然に単体（自然銅）として存在することもあるが，多くは黄銅鉱（主成分CuFeS₂）などの化合物として産出する。黄銅鉱などを2000℃を越える高温で加熱されることで還元され得られる銅は，金，銀，ニッケルなどの不純物を含み，純度が約99%で粗銅black copper, crude copperと呼ばれる。粗銅は電気分解により99.99%以上の高純度の銅（純銅，電気銅electrolytic cathode copper）に精錬される。

不純物を含んだ金属から純粋な金属を取り出すために，電気分解を利用することができる。この操作を電解精錬electrolytic refiningという。金属の精錬として大規模に行われているのが，銅の電解精錬である。

さらに高真空中で溶解させることで酸素を除去し無酸素銅（OFC：Oxygen-Free Copper, 99.96%以上）が製造され，音響機器などの信号ケーブルとして利用されている。

●鉄の製錬 赤鉄鉱（主成分はFe₂O₃）や磁鉄鉱（主成分はFe₃O₄）などの鉄鉱石とコークスC，石灰石CaCO₃を溶鉱炉に入れ熱風を送ると，コークスの燃焼で生じた一酸化炭素によって鉄の酸化物が還元される。



鉄鉱石中の不純物（SiO₂など）は，CaCO₃の熱分解で生じるCaOと反応しケイ酸カルシウムCaSiO₃など（スラグ，鉱滓slag）として除かれる。

得られた鉄は銑鉄と呼ばれ，炭素を約4%含み硬くてもろい。融解した銑鉄に酸素を吹き込み炭素を2%～0.02%に減らしたものを鋼という。

製錬と精錬のちがい

製錬metallurgyは，鉱石から金属を取り出す過程のこと，
精錬refiningは，不純物の多い金属から純度の高い金属を取り出す過程のことをいう。



紀元前 13 世紀

紀元前 13～10 世紀
青銅の利用



紀元前 6 世紀
鉄の利用

現代 1886年ホール・エルー法
アルミニウムの利用



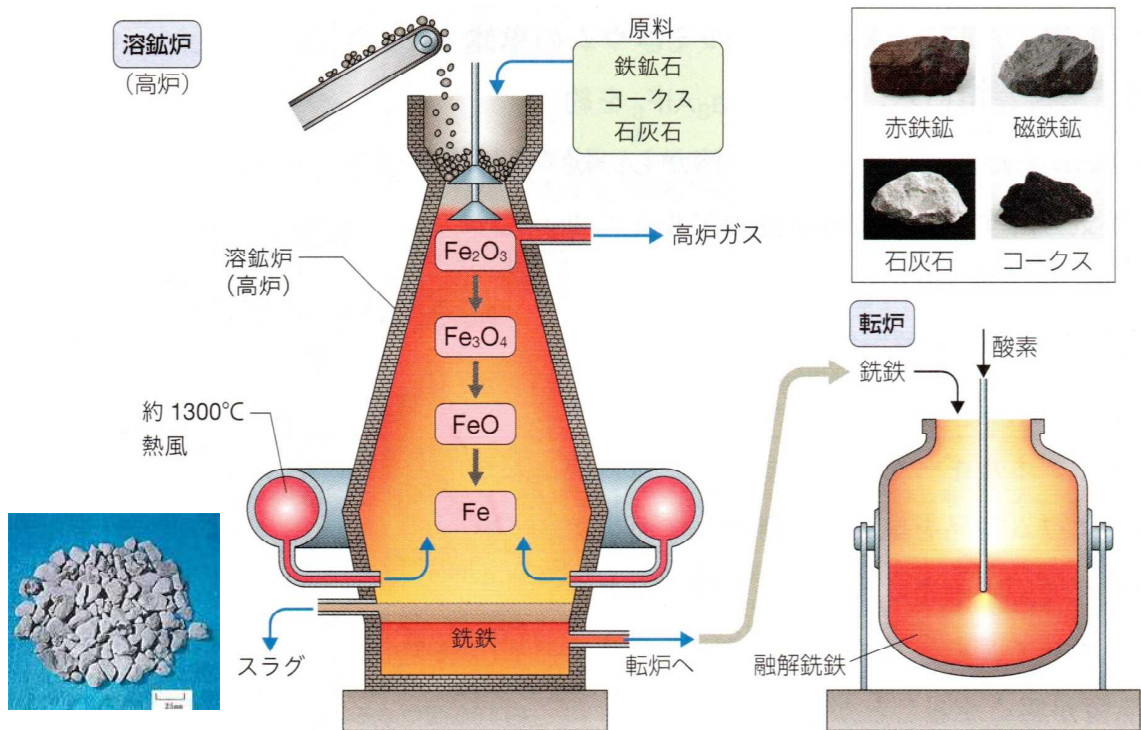
▲図 製錬の歴史



▲図 実験室での銅の製造 銅を含む鉱石の1つであるクジャク石を砕いて1 cm 角程度の大きさにする。これと炭素粉末をマッフルに入れて混ぜ，マッフルで強熱すると，還元されて銅が得られる。

古代

現代



▲図 鉄の製錬

●アルミニウムの製造

アルミニウムの原料は、**ボーキサイト**bauxiteと呼ばれる、酸化アルミニウム Al_2O_3 を主成分とし、少量の酸化鉄(III) Fe_2O_3 などを含む鉱石である。この鉱石を精製して得られる**アルミナ**alumina (純粋な Al_2O_3) から、アルミニウムの単体を得るときも電気分解を用いる。氷晶石 Na_3AlF_6 を約1000℃に加熱してできた融解塩に Al_2O_3 を溶かし^①、炭素を電極として電気分解すると、融解状態のアルミニウムの単体が得られる。このように、融解塩を用いて電気分解する方法を **溶融塩電解** fused salt electrolysis (融解塩電解) という。

アルミニウムは、電気の缶詰といわれるほど、製造するときに多くの電気エネルギーを必要とする。一方、使い終わったアルミニウム製品を集めて、融かして再生アルミニウムをつくれれば、ボーキサイトから製錬するときの約3%のエネルギーで済む。また、再生利用 (リサイクル) によって品質が悪くなることはない。

①酸化アルミニウムの融点は2000℃以上と高いので、水晶石cryolite (融点1012℃) を用いて酸化アルミニウムを溶かす。



▲図 エネルギーの比較 ボーキサイトからアルミニウム缶を3個つくるエネルギーで、再生アルミニウム缶を約100個つくることができる。

電気分解 electrolysis

希硫酸やNaOHaqを電気分解したら，なぜ水が分解してしまうのでしょうか。

1. 陰極・陽極における反応

電解質の水溶液や高温の融解塩に電極を入れ，直流電流を流して酸化還元反応を起こさせることを電気分解という。電気分解の装置では，直流電源の負極につないだ電極を **陰極** cathode, 正極につないだ電極を **陽極** anodeと呼ぶ。

《陰極での反応》

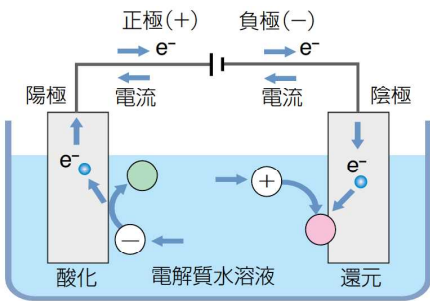
電解質水溶液の電気分解では，電子が流れ込む陰極で，最も還元されやすい物質が電子を受け取る。

Cu^{2+} や Ag^{+} のようにイオン化傾向が小さい金属イオンがあれば，これらが還元され金属として析出する。

K^{+} や Na^{+} のようなイオン化傾向の大きい金属イオンのみが存在する場合は，これらの金属イオンは極めて還元されにくく，代わりに H_2O （酸性溶液では H^{+} ）が還元されて， H_2 が発生する。

《陽極での反応》

電子が流れ出す陽極では，最も酸化されやすい物質が電子を失う。白金，炭素を陽極にした場合，水溶液中にハロゲン化物イオンがあれば， Cl^{-} や I^{-} などは H_2O よりも酸化されやすく，これらが酸化されて Cl_2 や I_2 を生じる。 SO_4^{2-} や NO_3^{-} などは H_2O よりも酸化されにくく，これらのイオンのみが存在する場合は， H_2O （塩基性溶液では OH^{-} ）が酸化されて O_2 が発生する。白金や金以外の金属を陽極にした場合は，その金属自身が電子を失い，陽イオンとなって溶け出す。



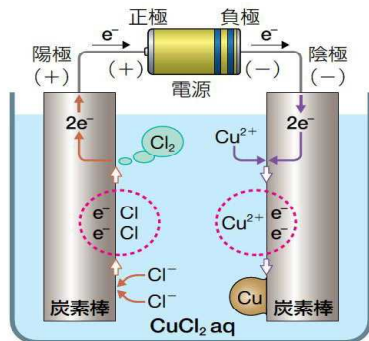
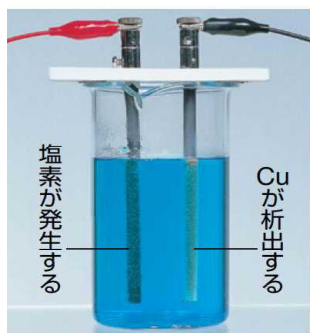
▲図1 電気分解の原理

▼表1 水溶液の電気分解 <この表を理解すれば生成物が分かる！>

電解質水溶液に含まれるイオン		電気分解の結果
陰極 ↓ 還元	イオン化傾向がZnより小さい金属のイオン	イオン化傾向が最も小さい金属のイオンから順に還元され金属として析出する。 ただし， $\text{Zn}^{2+} \sim \text{Pb}^{2+}$ までは条件によって H_2 も同時に発生する。
	イオン化傾向がAlより大きい金属のイオン	H_2O （酸性溶液では H^{+} ）が還元されて， H_2 が発生する。 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ （ $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ ）
陽極 ↓ 酸化	白金 炭素	$\text{I}^{-} > \text{Br}^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{H}_2\text{O} (\text{OH}^{-}) > \text{F}^{-}$ の順に酸化されて， $\text{I}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{Cl}_2$ を生じる。 $2\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-}$
	含む場合	
	陽極の最高酸化数のイオン（ SO_4^{2-} や NO_3^{-} など）を含む場合	H_2O （塩基性溶液では OH^{-} ）が酸化されて， O_2 が発生する。 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ 塩基性のとき（ $4\text{OH}^{-} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-}$ ）
白金や金以外の金属を陽極にした場合		その金属自身が酸化されて電子を放出し，陽イオンとなる。 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

2. 電気分解における反応

《塩化銅（Ⅱ） CuCl_2 水溶液の電気分解》炭素棒を電極として塩化銅（Ⅱ）の水溶液を電気分解すると，陰極では水溶液中の Cu^{2+} が電子を受け取って還元され，炭素棒の表面に Cu が析出する。一方，陽極では水溶液中の Cl^{-} が電子を失って酸化され， Cl_2 が発生する（図2）。



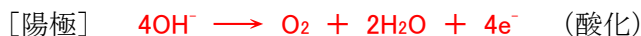
全体の反応



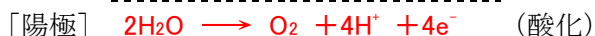
図2 塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解

《水の電気分解》水を電気分解するときは、両極に白金を用いる。また、溶液の電気伝導性をよくするために、少量の水酸化ナトリウムか硫酸を加える。水酸化ナトリウムの Na^+ は還元されにくく、陰極で H_2O が還元されて H_2 が発生する。また硫酸の SO_4^{2-} は酸化されにくく、陽極で H_2O が酸化されて O_2 が発生する。両極での反応は以下になる。

水酸化ナトリウム水溶液



硫酸水溶液



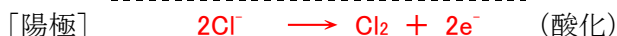
全体の反応は両水溶液とも次のようになる。



結果として、水が電気分解されて水素と酸素が発生したことになる。

《塩化ナトリウムNaCl水溶液の電気分解》

塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると、陰極では H_2O が還元されて H_2 と OH^- が生じる。一方、陽極では、 Cl^- が酸化されて、塩素 Cl_2 が発生する。

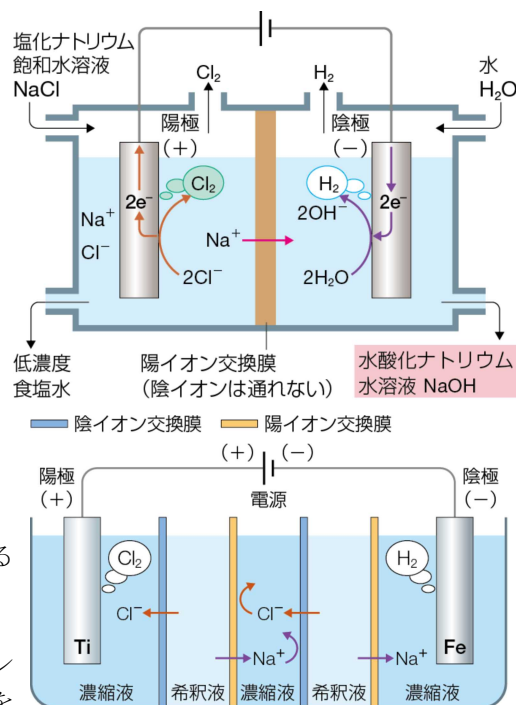


《工業的製法》

隔膜法 …… 両極を多孔質の隔膜で仕切って塩化ナトリウム水溶液を電気分解し、水酸化ナトリウムと塩素を製造する。欠点として、得られる NaOH には不純物として原料の NaCl が混入してしまう。

イオン交換膜法 …… 現在、より純度の高い水酸化ナトリウムを得るために、両電極間に陽イオンだけを通過させる膜を用いるイオン交換膜法ion-exchange membrane methodが主流となっている。

さらに右図のように、交互に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で仕切った電解槽に海水を入れ、その両端に電極を挿入して電気分解する。すると、陰極では H_2 、陽極では Cl_2 が発生するが、他の槽では特定のイオンの移動だけが起こり、海水の濃縮液と希釈液が交互に得られる。このような方法を電気透析法という、現在、この方法で得られた濃縮海水から食塩が多量に製造されている。



<電池，電気分解No. 6>

強く加熱しても起こらない分解反応が，電圧をかけると起こるのはなぜだろうか。

2. 電気分解の法則

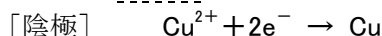
《電気分解の量的関係》

白金を電極とした硝酸銀 AgNO_3 水溶液の電気分解では，陰極で次の反応が起こる。



1価の陽イオン Ag^+ 1 molを電気分解して Ag 1 molを得るのに要する電気量は，電子 1 mol が流れたときの電気量に等しい。

炭素電極を電極に用いた塩化銅（Ⅱ） CuCl_2 水溶液の電気分解では，電子を 2 mol 流すと陰極で Cu が 1 mol析出し，陽極で Cl_2 が 1 mol発生する。



《電気分解の法則》1833年，ファラデー（イギリス）は電気分解において「陰極または陽極で変化する物質の量は，流した電気量に比例する。」ことを見いだした。これを ファラデーの電気分解の法則 という。

《電気量》 電気量は単位C（クーロン）で表される量で，

1 A（アンペア）の電流が1秒間流れたときの電気量が1 C（クーロン）である。

また，一定量の電流を一定時間流したときの電気量は，次式で計算される。

$$\text{電気量 [C]} = \text{電流 [A]} \times \text{時間 [s]}$$

《ファラデー定数》電子1 molのもつ電気量の大きさをファラデー定数といい，記号 F で表す。ファラデー定数は，電気量の単位[C]を電子の物質質量[mol]に変換するとき用いる定数で，電子1個のもつ電気量の大きさ $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ とアボガドロ定数の積で求められる。

$$F = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6.022 \times 10^{23} / \text{mol} \doteq 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

$$F = \underline{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}}$$

例題 1 白金電極を用いて，硫酸銅（Ⅱ） CuSO_4 水溶液を5.00 Aの電流で16分5秒（965 s）間電気分解した。次の問いに答えよ。原子量は $\text{Cu} = 63.5$ とする。

(1) 陰極に析出した金属の質量は何gか。

(2) 陽極で発生する気体の体積は標準状態で何Lか。

【解】 (1) 流れた電気量は，電流[A] × 時間[s] で求められる。

$$5.00 \text{ A} \times 965 \text{ s} = 4825 \text{ C}$$

ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ だから，流れた電子の物質量は，

$$\frac{4825 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.0500 \text{ mol}$$

陰極では， $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の反応が起こり，銅が析出する。

電子2 molが流れると，銅1 mol（ $= 63.5 \text{ g}$ ）が析出するから，

$$\text{析出する銅} : 0.0500 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 63.5 \text{ g/mol} = 1.5875 \text{ g} \doteq 1.59 \text{ g}$$

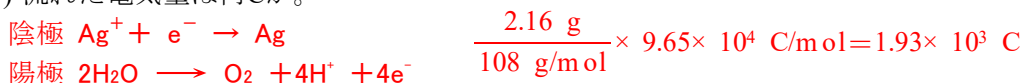
(2) 陽極では， SO_4^{2-} は安定で酸化されないのので，代わりに水が酸化され酸素が発生する。

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 電子4 molが流れると，酸素1 mol（標準状態で22.4 L）が発生

$$\text{発生する酸素} : 0.0500 \text{ mol} \times \frac{1}{4} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.280 \text{ L} \quad \text{答え (1) } 1.59 \text{ g} \quad (2) 0.280 \text{ L}$$

問1 白金電極を用いた硝酸銀水溶液の電気分解で、陰極に銀が2.16 g析出した。次の問いに答えよ。原子量は、 $\text{Ag}=108$ とする。

(1) 流れた電気量は何Cか。

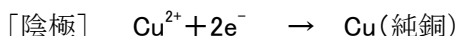
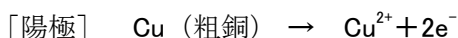


(2) 陽極に発生した気体は標準状態で何mLか。

$$0.0200 \text{ mol} \times \frac{1}{4} \times 22400 \text{ mL/mol} = 1.12 \times 10^2 \text{ mL}$$

《銅の電解精錬》 黄銅鉱などの銅を含んだ鉱石を還元すると、粗銅（純度約99%）が得られる。さらに、電気分解を利用することによって、粗銅から純銅（純度99.99%以上）が得られる。これを銅の電解精錬という。

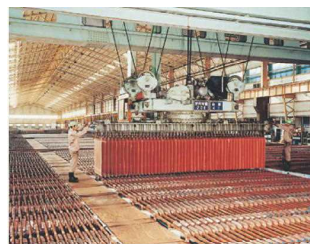
粗銅を陽極、純銅を陰極として、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中で電気分解を行うと、陽極の銅Cuは、銅(II)イオン Cu^{2+} となって溶け出し、陰極に純粋な銅が析出する。



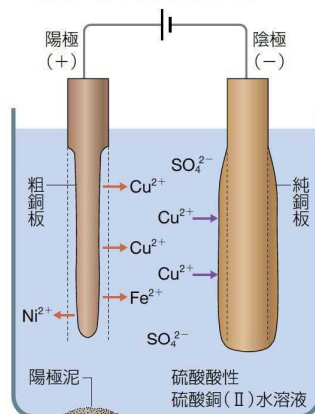
このとき、粗銅に含まれている銅よりイオン化傾向の小さい銀、金などの金属は、陽極の下に陽極泥 anode slimeとして沈殿する。また、銅よりイオン化傾向の大きい鉄、ニッケル、亜鉛などの金属は酸化されて陽イオンとなるが、陰極には析出せずに、水溶液中に残る。このようにして、純銅のみが析出する。

《電気めっき》金属は酸や酸素と反応して変質しやすい。これを腐食という。また、空気中で腐食されて生じる酸化物や水酸化物などを錆さびという。さびを防ぐには、金属の表面を薄い膜で覆うのが有効である。電気分解を利用して、金属表面にほかの金属の薄膜をつくることを電気めっきという。

例えば、銅板Cuと銀板Agを硝酸銀 AgNO_3 水溶液に入れ、銅を陰極、銀を陽極にして電流を流すと、陽極の銀が溶け出し、陰極の銅の表面に銀が析出する。



▲図3 銅の電解精錬のようす



▲図4 銅の電解精錬のしくみ 陽極泥からはAuやAgなどの貴金属が回収される。

《電気分解槽の接続方法》

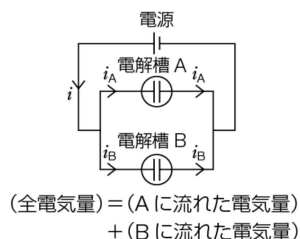
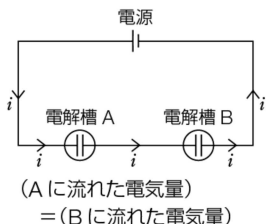
電気分解槽の接続方法には、直列接続と並列接続がある。

直列接続では、電気分解槽A、Bどちらにも同じ大きさの電流*i*が流れ、電解時間*t*は等しいから、電気分解槽A、Bを流れる電気量 Q_A 、 Q_B はともに等しい。

$$Q_A = Q_B$$

並列接続では、電源からの電流*i*は、電気分解槽A、Bを流れる電流 i_A 、 i_B に分かれるので、 $i = i_A + i_B$ の関係があり、電解時間*t*は等しいから、電源を流れる電気量*Q*は、電気分解槽A、Bを流れる電気量 Q_A 、 Q_B の和に等しい。

$$Q = Q_A + Q_B$$



<電池，電気分解No.1>

電池 cell

1. 電池の原理

酸化還元反応を利用して電気エネルギーを取り出す装置を.....という。

イオン化傾向の異なる2種類の金属を電解質水溶液に浸して導線で結ぶと，電流が流れる。イオン化傾向の大きな金属は酸化されて陽イオンとなり，水溶液中に溶け出す。生じた電子は導線を通して他方の金属へ流れ，そこで還元反応が起こる。このように，酸化還元反応に伴って放出される化学エネルギーを電気エネルギーに変える装置を電池（化学電池）という。

《電池》 酸化反応が起こって電子が流れ出す電極を.....，電子が流れ込んで還元反応が起こる電極を.....という。負極と正極をつないで，電池から電流を取り出すことを.....という。また，電流を流さない状態で両電極間に生じる電位差（電圧）を電池の.....という。電池内で，酸化還元反応に直接関わる物質を**活物質**と呼び，負極で還元剤としてはたらく物質を.....，正極で酸化剤としてはたらく物質を.....という。

《ダニエル電池》 素焼き板を隔てて，銅板を硫酸銅（Ⅱ） CuSO_4 の水溶液に浸したものと，亜鉛板を硫酸亜鉛 ZnSO_4 の水溶液に浸したものとを組み合わせた電池を**ダニエル電池**という。この電池は1836年，**ダニエル**（イギリス）によって考案された。

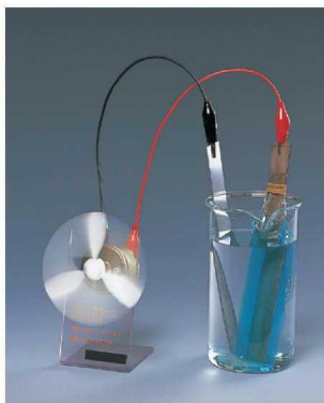
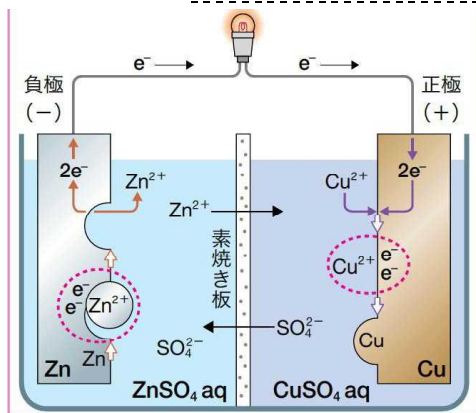
ダニエル電池の構成①.....

この電池では，両電極および電池全体で次の反応が起こり②，電子が導線を亜鉛板から銅板に向かって流れる。起電力は約.....である。

[負極].....（酸化）

[全体の反応] $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

[正極].....（還元）



電池の基本形
ダニエル電池

①一般に，電池の構成を表すには，左端に負極，中央に電解液，右端に正極を記す。

②電池内で起こる反応を考えるときは，電極とそれに接する電解質水溶液を合わせたものを正極，負極と考える。

▲図 2 ダニエル電池 素焼き板のしきりは，正・負両極の水溶液が混じるのを防いでいる。電流を流すと，素焼き板に空いている小さな穴を通して，陰イオンが負極へ，陽イオンが正極へ向かって移動する。電流を流すに従って， Zn^{2+} の濃度が大きく， Cu^{2+} の濃度が小さくなる。正極活物質の硫酸銅（Ⅱ）の濃度を高くすると，長時間電流を流すことができる。なお，右側に示した実際のダニエル電池では，素焼き板の代わりにセロハン膜を用いている。

・ 2種類の金属と電解質水溶液があれば電池ができるのは，なぜだろうか。

問1 次の金属を組み合わせてダニエル型の電池をつくった。次の問いに答えよ。

ア 銅と鉄 イ 亜鉛と銅 ウ 亜鉛と銀

- (1) それぞれ負極となる金属はどちらか。
- (2) ア～ウの中で、最も大きな起電力が得られるものを選び。

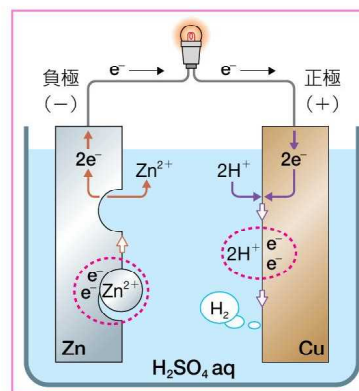


化学史

ボルタ電池

1800年にボルタ(イタリア)によって考案されたボルタ電池は、亜鉛板と銅板を希硫酸中に浸したものである。起電力は約1.1Vであるが、電流を流すとすぐに0.4V程度まで低下する。この現象を電池の分極という。ボルタ電池の構成を表すには、次のような電池式が用いられる。
 $(-) \text{Zn} \mid \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq} \mid \text{Cu} (+)$

一般に、電池の構成を表すには、左端に負極、中央に電解液、右端に正極を記す。



▲ボルタ電池

電池の3要素

- ・ 2種類の電極
- ・ 電解質溶液
- ・ 回路

・ 身の回りで使っている電池の構造(中身)を知っていますか。

◆実用電池

現在、多くの種類の電池が実用化されている。代表的な実用電池の構成を表1に記した。

《一次電池 primary cell・二次電池 secondary battery》

電池から電流を取り出すことを放電 dischargeという。マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池などは、放電し続けると起電力が低下し回復することができない。このような電池を _____ という。

それに対し、鉛蓄電池やリチウムイオン電池などは、放電後、外部から逆向きの電流を流すと起電力を回復させることができる。

このような電池を _____ または _____ storage batteryという。起電力を回復させる操作を _____ chargeという。

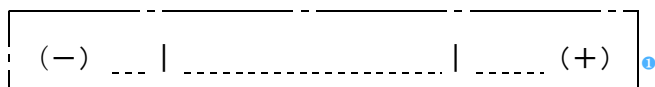
▼表1 実用電池 MHは、条件により水素を吸収・放出する合金(水素吸蔵合金)である。

電池の名称		電池の構成			起電力 [V]
		負極での還元剤	電解質	正極での酸化剤	
一次電池	マンガン乾電池	Zn	$\text{ZnCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$	MnO_2	1.5
	アルカリマンガン乾電池	Zn	KOH	MnO_2	1.5
	酸化銀電池	Zn	KOH	Ag_2O	1.55
	リチウム電池	Li	LiClO_4	MnO_2	3.0
	空気電池	Zn	KOH	O_2	1.65
二次電池	鉛蓄電池	Pb	H_2SO_4	PbO_2	2.0
	ニッケル・カドミウム電池	Cd	KOH	$\text{NiO}(\text{OH})$	1.3
	ニッケル・水素電池	MH	KOH	$\text{NiO}(\text{OH})$	1.35
	リチウムイオン電池	Liを含む黒鉛	リチウムの塩	LiCoO_2	4.0

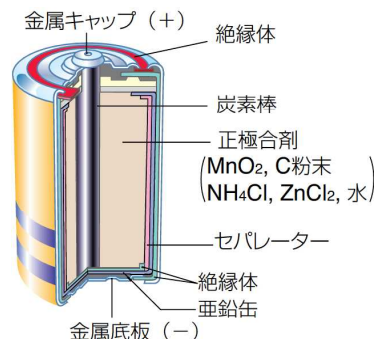
<電池，電気分解No. 2>

- ・充電式の電池（二次電池）は，充電できない一次電池とどこが違うのでしょうか。

《マンガン乾電池》 マンガン乾電池は図3に示すような構造をもち，よく用いられる一次電池である。



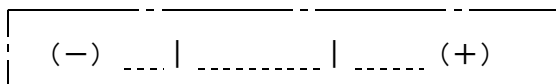
亜鉛Znが負極活物質となり， e^- を出して Zn^{2+} になる。正極活物質の酸化マンガン(IV) MnO_2 が e^- を受け取る②。電解液には，塩化亜鉛 $ZnCl_2$ を主体とし，これに少量の塩化アンモニウム NH_4Cl を加えた水溶液を用いる。マンガン乾電池の起電力は約 である。



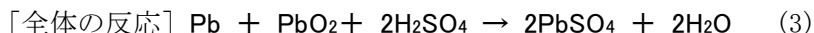
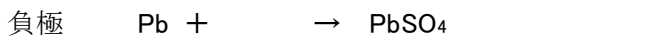
▲図3 マンガン乾電池の構造

- ① $(-) Zn | ZnCl_2(aq), NH_4Cl(aq) | MnO_2 (+)$ と書く場合もある。炭素は反応しない。
- ② 正極では次の反応が進む。 $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \rightarrow MnO(OH) + NH_3$

《鉛蓄電池 lead-acid battery》 鉛蓄電池は，自動車に用いられる代表的な二次電池であり，図4に示すような構造をもつ。負極活物質に鉛Pb，正極活物質に酸化鉛(IV) PbO_2 ，電解液に希硫酸 H_2SO_4 を用いる。

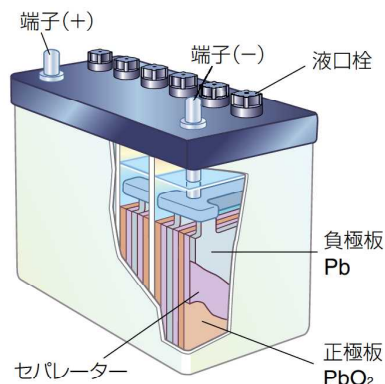


放電時，負極でPbが酸化され，正極で PbO_2 が還元される。両極の表面に硫酸鉛(II) $PbSO_4$ が生じ，電解液の硫酸の濃度は低くなっていく。



長時間放電すると，起電力はしだいに低下する。そこで外部の直流電源の+端子を正極に，-端子を負極につなぎ，放電時とは逆向きに電流を流して充電すると，両電極でそれぞれ放電(式(1)～(3))の逆向きの反応が起こり，電極と電解液がもとの状態に戻って起電力が回復する。

鉛蓄電池の起電力は である。



▲図4 鉛蓄電池の構造

放電により硫酸が消耗し，同時に水が生成するので希硫酸の密度が小さくなる。一方，充電すると密度が大きくなる。したがって，希硫酸の密度を測定すると，電池の充電・放電の状態がわかる。

問2 鉛蓄電池を放電すると正極板，負極板，電解質溶液の質量はどうか答えよ。

正極板

負極板

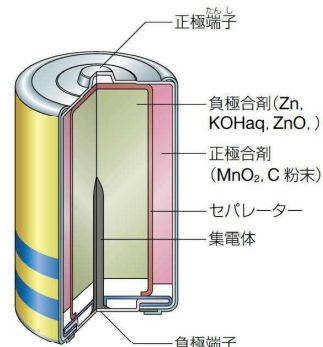
電解質溶液

※ 電池cell が結合したものをバッテリーbatteryという。乗用車では，6個直列に繋がっており12 Vで使用している。バスやトラックでは，12個で24 Vである。

《新しい実用電池》

《アルカリマンガン乾電池》 マンガン乾電池の電解液に酸化亜鉛を含む水酸化カリウムの水溶液を用いた電池。電解液の電気抵抗が小さいので、マンガン乾電池に比べて性能が著しく向上した。

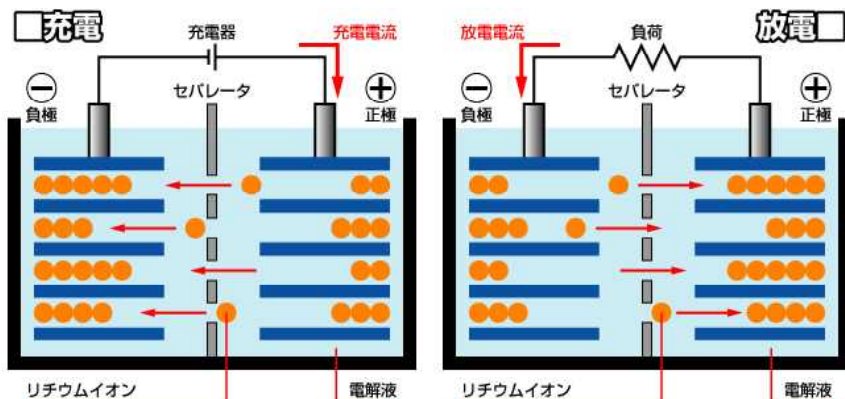
《リチウムイオン電池》 負極活物質にリチウム，正極活物質にコバルト酸リチウム，電解液にリチウム塩を溶解した有機化合物を用いる二次電池で，携帯電話の電池としてよく用いられる。



▲図5 アルカリマンガン乾電池の構造



▲図6 携帯電話に用いられているリチウムイオン電池



《燃料電池 fuel cell》 負極活物質に燃料，正極活物質に酸素を用いて，酸化還元反応で得られるエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置を燃料電池という。負極活物質に水素，正極活物質に酸素，電解液にリン酸水溶液を用いたリン酸形燃料電池（PAFC）を以下に示す。

(-) | | (+)

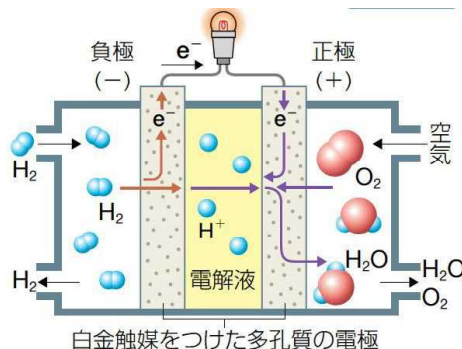
電極には白金触媒を含む黒鉛を用いる。

水素は負極で H^+ となり，これが電解液中を移動し，正極で酸素と反応して水になる。電池の起電力は約 である。

[負極]

[正極]

[全体の反応]



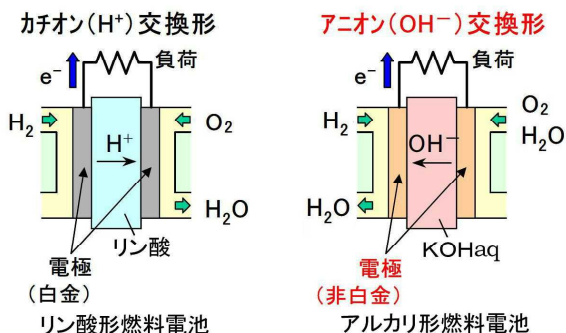
▲図7 燃料電池の構造

アルカリ電解質形燃料電池（AFC）

[負極]

[正極]

[全体の反応]



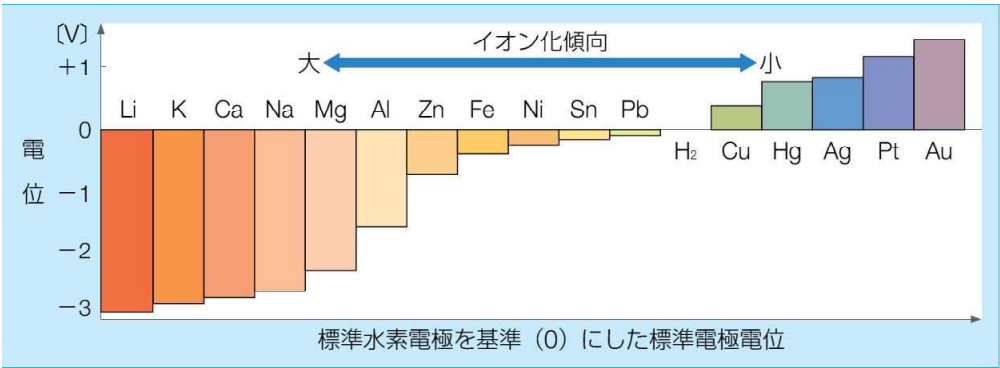
《歴史》 1839年 今から164年前にイギリスのグローブ卿William R. Grove (1811-1939)により希硫酸を電解質、白金箔を電極とした燃料電池が作られた。1965年 有人宇宙飛行船ジェミニ5号にアルカリ形燃料電池が搭載され用いられた。その後アポロ7号以後現在までアルカリ形燃料電池が搭載され用いられている。

<電池，電気分解No. 3>

・イオン化傾向を定量的に表すことはできるだろうか。

《標準電極電位》

金属の陽イオンへのなりやすさは、水溶液中において、25℃，1.013×10⁵Paで水素H₂が水素イオンH⁺になる性質の強さ，すなわち標準水素電極SHEと比較して，数値で表すことができる。これを標準電極電位 standard electrode potentialといい，E° [V]で示す。おもな金属の標準電極電位を下のグラフと表で示す。電位が低いほど，陽イオンになろうとする傾向が強いことがわかる。

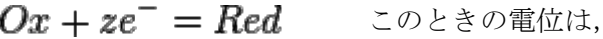


電池反応	標準電極電位 [V]	電池反応	標準電極電位 [V]
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0.138
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0.126
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0 (基準)
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.340
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.796
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1.188
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.52
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257		

▲標準水素電極を基準にした標準電極電位 電解液の濃度により値がわずかに変化する。

《標準電極電位の求め方》 水素イオンの濃度が1 mol/Lの溶液中に白金電極を入れ，その表面に25℃，1.013×10⁵ Paの水素ガスを通して接触させた標準水素電極と，ある金属を組み合わせでできた電池の起電力が，その金属の標準電極電位となる。

濃度，温度が異なるときは，以下のネルンストの式 (Nernst equation) で求めることができる。次の式で示されるような酸化体Oxと還元体Redの間の電子授受平衡反応を考える。



$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$
 となる。 a : 還元側および酸化側の活量 F : ファラデー定数

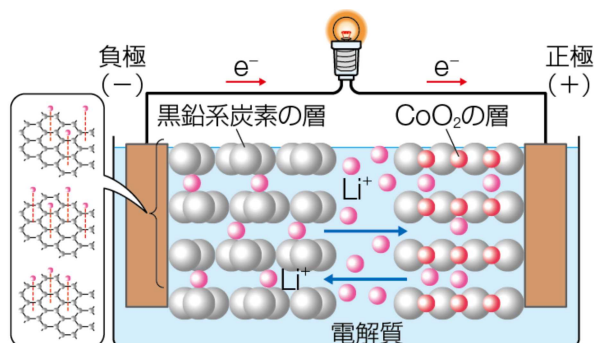
なお，25℃においては，次のように換算される。
$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{z} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

《電池の起電力の求め方》 1 mol/Lの金属イオン水溶液とその金属との組合せでできているダニエル型電池の起電力を標準電極電位から計算で求めることができる。たとえば，Cu-Znのダニエル電池であれば， $E = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$ となる。

《リチウムイオン電池のしくみ》

リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコン、電気自動車などさまざまな用途に用いられる二次電池である。負極に黒鉛Cに取り込まれたリチウム、正極にはコバルト（Ⅲ）酸リチウム LiCoO_2 を用い、電解質として、エチレンカーボネート（ $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ ）などの有機化合物にヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）などの塩を溶かしたものをを用いる。小型、軽量で高電圧（4.0 V）であり、電解液に水を含まないため、低温でも凍らず寒さにも強い。

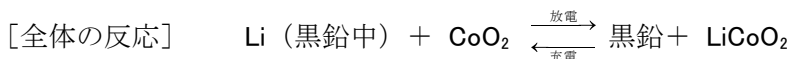
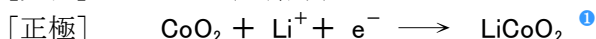
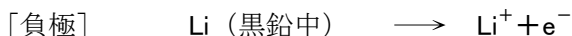
右図に示すように、黒鉛は、炭素原子が正六角形を基本単位とする層状網目構造を形成し、これらが積み重なった構造をしている。リチウムは黒鉛の層の間を出たり入ったりすることができる。炭素原子6個あたり1個のリチウムまで入るので、 LiC_6 と書くことが多い。一方、正極も CoO_2 が層状になっており、その層の間をリチウムが出たり入ったりする。



放電時には、負極では黒鉛中のLi が電子を奪われ Li^+ になる。生じた Li^+ は、電解質を通り正極の層の中に入り、そこで、 Li^+ は電子を受け取り LiCoO_2 として収容される。

(一) Li (黒鉛中) | リチウム塩など (有機化合物中) | LiCoO_2 (+)

放電時の反応は次のとおりである。



充電時には、正極では LiCoO_2 の中の一部のLi原子が電子を奪われて Li^+ になる。生じた Li^+ は、電解質を通り負極の黒鉛の層の中に入る。そこで電子を受け取り、Li原子は層の中に蓄えられる。

①十分に充電されたリチウムイオン電池では、 LiCoO_2 から約半分のLiが抜けた状態になる。放電時には、この抜けた部分にLiが収納されると考えてよい。このように、化合物の中には、各元素の原子数の比を整数で表すことができないものがあり、その場合は小数を用いて割合を表す。充電時の化合物は $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ と表されることが多い。

(2014年度 早稲田大学 理工系 改)

■次の文中の (A) , (B) , (C) に最も適する数値や語句を答えよ。原子量は $\text{Li} = 6.94$

リチウムイオン電池は、過塩素酸リチウムを有機溶媒に溶かした電解液、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) からなる正極、および黒鉛からなる負極で構成されている。リチウムイオン電池を充電すると、正極から一部の Li^+ イオンだけが電解液中に移動し、正極の組成が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に変化する ($0 < x < 1$)。負極では Li^+ イオンが黒鉛に取り込まれる。このとき反応に関与したコバルトの酸化数は (A) に変化する。

リチウムイオン電池を1.0 mAの電流で30分充電したとき、負極の質量は (B) 。また、電解液中の過塩素酸リチウムの量は (C) 。

(解) A : B : C :

<電池，電気分解No. 4>

鉱石から金属の単体を取り出すには，どうすればよいだろうか。

金属を含む鉱石から目的の金属の単体を取り出すことを金属の製錬という。製錬には，多くの酸化還元反応が用いられる。

●銅の製造 銅copper Cuは，天然に単体（自然銅）として存在することもあるが，多くは黄銅鉱（主成分CuFeS₂）などの化合物として産出する。黄銅鉱などを2000℃を越える高温で加熱されることで還元され得られる銅は，金，銀，ニッケルなどの不純物を含み，純度が約99%で_____black copper, crude copperと呼ばれる。粗銅は電気分解により99.99%以上の高純度の銅（純銅，電気銅electrolytic cathode copper）に精錬される。

不純物を含んだ金属から純粋な金属を取り出すために，電気分解を利用することができる。この操作を_____electrolytic refiningという。金属の精錬として大規模に行われているのが，銅の電解精錬である。

さらに高真空中で溶解させることで酸素を除去し無酸素銅（OFC：Oxygen-Free Copper, 99.96%以上）が製造され，音響機器などの信号ケーブルとして利用されている。

●鉄の製錬 赤鉄鉱（主成分はFe₂O₃）や磁鉄鉱（主成分はFe₃O₄）などの鉄鉱石とコークスC，石灰石CaCO₃を溶鉄炉に入れ熱風を送ると，コークスの燃焼で生じた一酸化炭素によって鉄の酸化物が還元される。



鉄鉱石中の不純物（SiO₂など）は，CaCO₃の熱分解で生じるCaOと反応しケイ酸カルシウムCaSiO₃など（スラグ）として除かれる。

得られた鉄は_____と呼ばれ，炭素を約4%含み硬くてもろい。融解した銑鉄に酸素を吹き込み炭素を2%～0.02%に減らしたものを_____という。

製錬と精錬のちがい

製錬metallurgyは，鉱石から金属を取り出す過程のこと，

精錬refiningは，不純物の多い金属から純度の高い金属を取り出す過程のことをいう。



紀元前 13 世紀

紀元前 13～10 世紀
青銅の利用



紀元前 6 世紀
鉄の利用

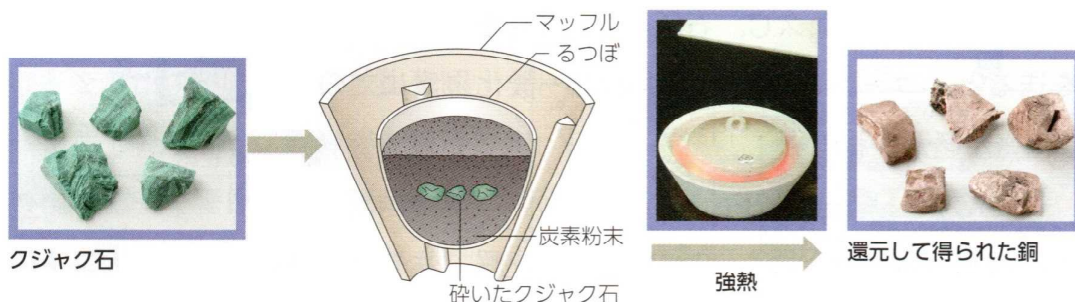
現代 1886年ホール・エルー法
アルミニウムの利用



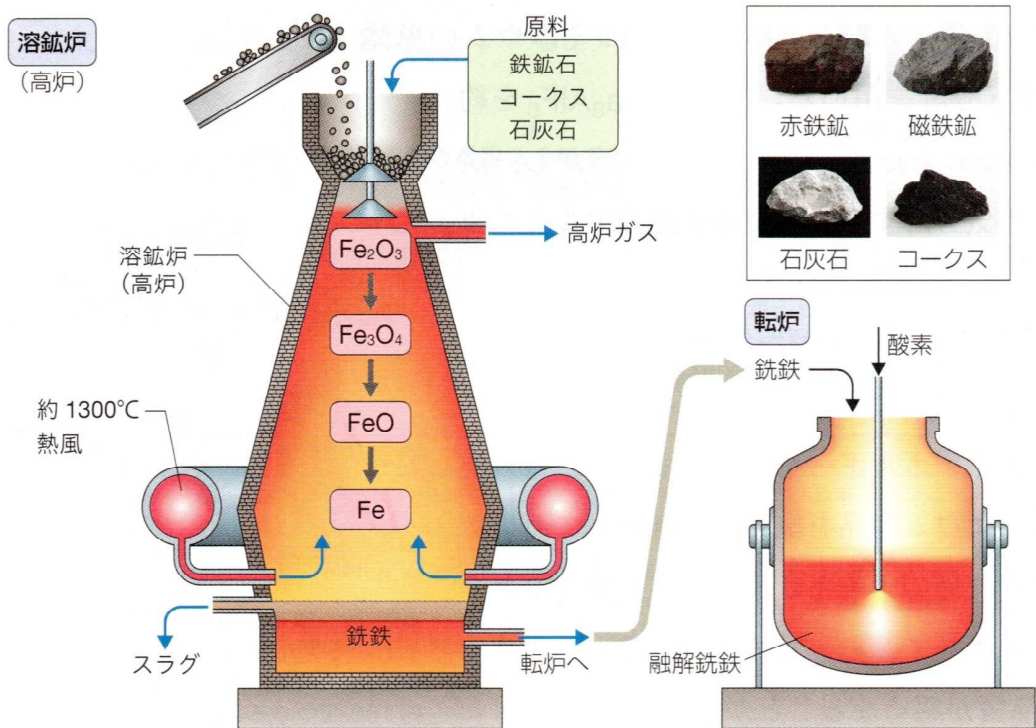
▲図 製錬の歴史

古代

現代



▲図 実験室での銅の製造 銅を含む鉱石の1つであるクジャク石を砕いて1 cm 角程度の大きさにする。これと炭素粉末をマッフルに入れて混ぜ，マッフルで強熱すると，還元されて銅が得られる。



▲図 鉄の製錬

●アルミニウムの製造

アルミニウムの原料は、**ボーキサイト**bauxiteと呼ばれる、酸化アルミニウム Al_2O_3 を主成分とし、少量の酸化鉄(III) Fe_2O_3 などを含む鉱石である。この鉱石を精製して得られる**アルミナ**alumina (純粋な Al_2O_3) から、アルミニウムの単体を得るときも電気分解を用いる。氷晶石 Na_3AlF_6 を約1000℃に加熱してできた融解塩に Al_2O_3 を溶かし^①、炭素を電極として電気分解すると、融解状態のアルミニウムの単体が得られる。このように、融解塩を用いて電気分解する方法を _____ fused salt electrolysis (融解塩電解) という。

アルミニウムは、電気の缶詰といわれるほど、製造するときに多くの電気エネルギーを必要とする。一方、使い終わったアルミニウム製品を集めて、融かして再生アルミニウムをつくれれば、ボーキサイトから製錬するときの約3%のエネルギーで済む。また、再生利用(リサイクル)によって品質が悪くなることはない。

^①酸化アルミニウムの融点は2000℃以上と高いので、水晶石cryolite (融点1012℃) を用いて酸化アルミニウムを溶かす。



▲図 エネルギーの比較 ボーキサイトからアルミニウム缶を3個つくるエネルギーで、再生アルミニウム缶を約100個つくることができる。

電気分解 electrolysis

希硫酸やNaOHaqを電気分解したら，なぜ水が分解してしまうのでしょうか。

1. 陰極・陽極における反応

電解質の水溶液や高温の融解塩に電極を入れ，直流電流を流して酸化還元反応を起こさせることを電気分解という。電気分解の装置では，直流電源の負極につないだ電極をcathode, 正極につないだ電極をanodeと呼ぶ。

《陰極での反応》

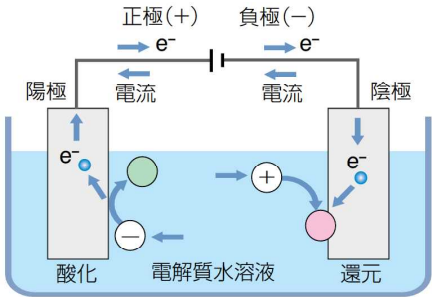
電解質水溶液の電気分解では，電子が流れ込む陰極で，最も還元されやすい物質が電子を受け取る。

Cu²⁺ やAg⁺ のようにイオン化傾向が小さい金属イオンがあれば，これらが還元され金属として析出する。

K⁺ やNa⁺ のようなイオン化傾向の大きい金属イオンのみが存在する場合は，これらの金属イオンは極めて還元されにくく，代わりにH₂O （酸性溶液ではH⁺ ）が還元されて，H₂が発生する。

《陽極での反応》

電子が流れ出す陽極では，最も酸化されやすい物質が電子を失う。白金，炭素を陽極にした場合，水溶液中にハロゲン化物イオンがあれば，Cl⁻やI⁻などはH₂Oよりも酸化されやすく，これらが酸化されてCl₂やI₂を生じる。SO₄²⁻ やNO₃⁻ などはH₂Oよりも酸化されにくく，これらのイオンのみが存在する場合は，H₂O （塩基性溶液ではOH⁻）が酸化されてO₂が発生する。白金や金以外の金属を陽極にした場合は，その金属自身が電子を失い，陽イオンとなって溶け出す。



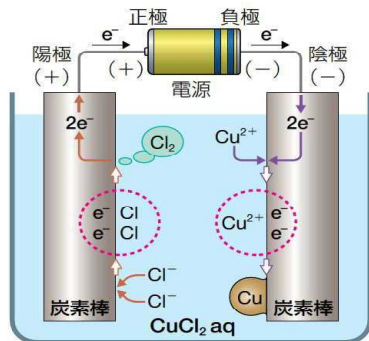
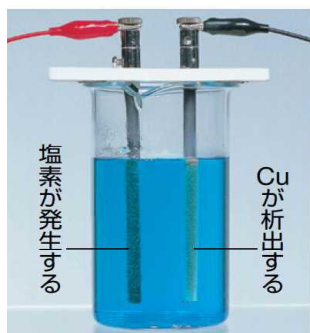
▲図1 電気分解の原理

▼表1 水溶液の電気分解 <この表を理解すれば生成物が分かる！>

電解質水溶液に含まれるイオン		電気分解の結果
陰極 ↓ 還元	イオン化傾向がZnより小さい金属のイオン	イオン化傾向が最も小さい金属のイオンから順に還元され金属として析出する。 ただし，Zn ²⁺ ～Pb ²⁺ までは条件によってH ₂ も同時に発生する。
	イオン化傾向がAlより大きい金属のイオン	H ₂ O（酸性溶液ではH ⁺ ）が還元されて，H ₂ が発生する。 2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻ （ 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ ）
陽極 ↓ 酸化	白金 炭素	I ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ > H ₂ O (OH ⁻) > F ⁻ の順に酸化されて，I ₂ ・Br ₂ ・Cl ₂ を生じる。 2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e ⁻
	陽極の最高酸化数のイオン (SO ₄ ²⁻ やNO ₃ ⁻ など) を含む場合	
	白金や金以外の金属を陽極にした場合	H ₂ O（塩基性溶液ではOH ⁻ ）が酸化されて，O ₂ が発生する。 2H ₂ O → O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ 塩基性のとき (4OH ⁻ → O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻) その金属自身が酸化されて電子を放出し，陽イオンとなる。 Cu → Cu ²⁺ + 2e ⁻

2. 電気分解における反応

《塩化銅（Ⅱ）CuCl₂水溶液の電気分解》炭素棒を電極として塩化銅（Ⅱ）の水溶液を電気分解すると，陰極では水溶液中のCu²⁺ が電子を受け取って還元され，炭素棒の表面にCuが析出する。一方，陽極では水溶液中のCl⁻が電子を失って酸化され，Cl₂が発生する（図2）。



[陰極] (還元)
[陽極] (酸化)

全体の反応

.....

図2 塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解

《水の電気分解》水を電気分解するときは、両極に白金を用いる。また、溶液の電気伝導性をよくするために、少量の水酸化ナトリウムか硫酸を加える。水酸化ナトリウムの Na^+ は還元されにくく、陰極で H_2O が還元されて H_2 が発生する。また硫酸の SO_4^{2-} は酸化されにくく、陽極で H_2O が酸化されて O_2 が発生する。両極での反応は以下になる。

水酸化ナトリウム水溶液

[陰極] (還元)
[陽極] (酸化)

硫酸水溶液

[陰極] (還元)
[陽極] (酸化)

全体の反応は両水溶液とも次のようになる。

.....

結果として、水が電気分解されて水素と酸素が発生したことになる。

《塩化ナトリウム NaCl 水溶液の電気分解》

塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると、陰極では H_2O が還元されて H_2 と OH^- が生じる。一方、陽極では、 Cl^- が酸化されて、塩素 Cl_2 が発生する。

[陰極] (還元)
[陽極] (酸化)

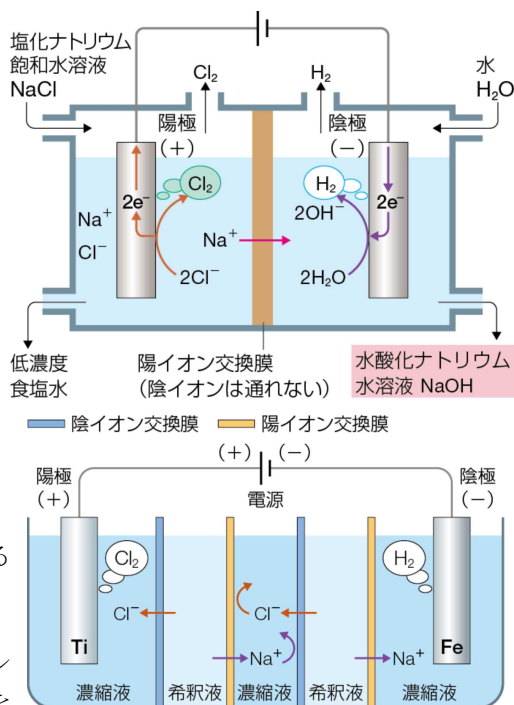
《工業的製法》

隔膜法 …… 両極を多孔質の隔膜で仕切って塩化ナトリウム水溶液を電気分解し、水酸化ナトリウムと塩素を製造する。欠点として、得られる NaOH には不純物として原料の NaCl が混入してしまう。

イオン交換膜法 …… 現在、より純度の高い水酸化ナトリウムを得るために、両電極間に陽イオンだけを通過させる膜を用いるイオン交換膜法ion-exchange membrane methodが主流となっている。

さらに右図のように、交互に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で仕切った電解槽に海水を入れ、その両端に電極を挿入して電気分解する。すると、陰極では H_2 、陽極では Cl_2 が発生するが、他の槽では特定のイオンの移動だけが起こり、海水の濃縮液と希釈液が交互に得られる。このような方法を電気透析法という、

現在、この方法で得られた濃縮海水から食塩が多量に製造されている。



<電池，電気分解No. 6>

強く加熱しても起こらない分解反応が，電圧をかけると起こるのはなぜだろうか。

2. 電気分解の法則

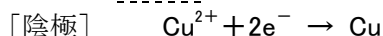
《電気分解の量的関係》

白金を電極とした硝酸銀 AgNO_3 水溶液の電気分解では，陰極で次の反応が起こる。



1価の陽イオン Ag^+ 1 molを電気分解して Ag _____を得るのに要する電気量は，電子 _____が流れたときの電気量に等しい。

炭素電極を電極に用いた塩化銅（Ⅱ） CuCl_2 水溶液の電気分解では，電子を _____流すと陰極で Cu が _____析出し，陽極で Cl_2 が _____発生する。



《電気分解の法則》1833年，ファラデー（イギリス）は電気分解において「陰極または陽極で変化する物質の量は，流した電気量に比例する。」ことを見いだした。これを _____という。

《電気量》 電気量は単位C（クーロン）で表される量で，

1 A（アンペア）の電流が1秒間流れたときの電気量が1 C（クーロン）である。

また，一定量の電流を一定時間流したときの電気量は，次式で計算される。

電気量 [C] = _____

《ファラデー定数》電子1 molのもつ電気量の大きさをファラデー定数といい，記号 F で表す。ファラデー定数は，電気量の単位 [C] を電子の物質量 [mol] に変換するとき用いる定数で，電子1個のもつ電気量の大きさ $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ とアボガドロ定数の積で求められる。

$$F = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6.022 \times 10^{23} / \text{mol} \approx 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

$$F = \text{_____}$$

例題 1 白金電極を用いて，硫酸銅（Ⅱ） CuSO_4 水溶液を5.00 Aの電流で16分5秒（965 s）間電気分解した。次の問いに答えよ。原子量は $\text{Cu} = 63.5$ とする。

(1) 陰極に析出した金属の質量は何gか。

(2) 陽極で発生する気体の体積は標準状態で何Lか。

答え (1) _____ (2) _____

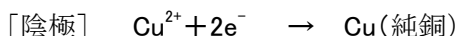
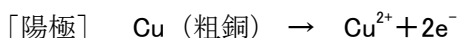
問1 白金電極を用いた硝酸銀水溶液の電気分解で、陰極に銀が2.16 g析出した。次の問いに答えよ。原子量は、 $\text{Ag}=108$ とする。

(1) 流れた電気量は何Cか。

(2) 陽極に発生した気体は標準状態で何mLか。

《銅の電解精錬》 黄銅鉱などの銅を含んだ鉱石を還元すると、粗銅（純度約99%）が得られる。さらに、電気分解を利用することによって、粗銅から純銅（純度99.99%以上）が得られる。これを銅の_____という。

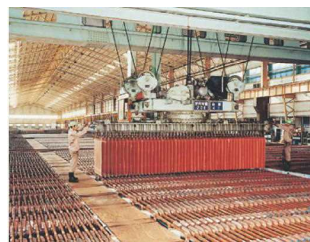
粗銅を陽極、純銅を陰極として、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中で電気分解を行うと、陽極の銅 Cu は、銅(II)イオン Cu^{2+} となって溶け出し、陰極に純粋な銅が析出する。



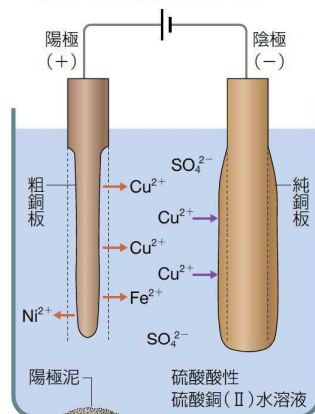
このとき、粗銅に含まれている銅よりイオン化傾向の小さい銀、金などの金属は、陽極の下に_____として沈殿する。また、銅よりイオン化傾向の大きい鉄、ニッケル、亜鉛などの金属は酸化されて陽イオンとなるが、陰極には析出せずに、水溶液中に残る。このようにして、純銅のみが析出する。

《電気めっき》金属は酸や酸素と反応して変質しやすい。これを腐食という。また、空气中で腐食されて生じる酸化物や水酸化物などを錆_____という。さびを防ぐには、金属の表面を薄い膜で覆うのが有効である。電気分解を利用して、金属表面にほかの金属の薄膜をつくることを電気めっきという。

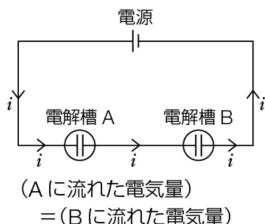
例えば、銅板 Cu と銀板 Ag を硝酸銀 AgNO_3 水溶液に入れ、銅を陰極、銀を陽極にして電流を流すと、陽極の銀が溶け出し、陰極の銅の表面に銀が析出する。



▲図3 銅の電解精錬のようす



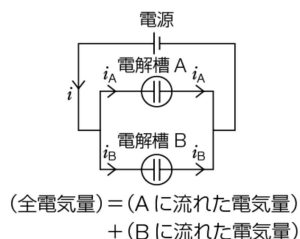
▲図4 銅の電解精錬のしくみ 陽極泥からはAuやAgなどの貴金属が回収される。



《電気分解槽の接続方法》

電気分解槽の接続方法には、直列接続と並列接続がある。

直列接続では、電気分解槽A、Bどちらにも同じ大きさの電流 i が流れ、電解時間 t は等しいから、電気分解槽A、Bを流れる電気量 Q_A 、 Q_B はともに等しい。



並列接続では、電源からの電流 i は、電気分解槽A、Bを流れる電流 i_A 、 i_B に分かれるので、 $i = i_A + i_B$ の関係があり、電解時間 t は等しいから、電源を流れる電気量 Q は、電気分解槽A、Bを流れる電気量 Q_A 、 Q_B の和に等しい。