

使い捨てカイロの 発熱メカニズムの解明

竹内大貴、貫代篤義、稲上直斗
(奈良工業高等専門学校サイエンス研究会)

研究の要旨

使い捨てカイロの発熱機構について、一般的な説明としては「活性炭がその表面に酸素を吸着させることでカイロ内の酸素濃度を上昇させ、それによる鉄の酸化により発熱が生じる」とされている。

この説明における活性炭の役割に疑問を持ち、その組成が備長炭電池に似ていることからカイロの発熱機構が実は活性炭を陽極、鉄を負極とした電池によるものであると仮定し、それを実証するための実験を行った。一般的な考察を行うため、鉄以外にも、アルミニウム、亜鉛、スズ、ニッケル粉末を用いたカイロの正確な発熱量の測定を行い、また、電池として見た各金属カイロの性質を電気化学的に実験・考察し互いを関連付けた。カイロ内での反応を視覚的に評価できるような実験についても試みた。

その結果、金属の酸化還元電位と酸素の酸化還元電位の電位差の大きさに応じて、酸化還元反応時に熱が発生することが明らかとなった。また、金属の酸化により放出された電子が活性炭に受け取られ、その表面で酸素の還元が行われることが分かり、この過程で発熱が生じるのであろうというメカニズムに到達した。

使い捨てカイロの発熱メカニズムの解明

－使い捨てカイロは電気回路？－

竹内大貴、貫代篤義、稲上直斗

(奈良工業高等専門学校・サイエンス研究会)

1. 目的

学生が物質の酸化反応や反応熱を学ぶ際、よく例として挙げられるのが使い捨てカイロである。多少違いはあるが、多くの教科書や参考書で「使い捨てカイロの発熱は鉄が酸化した際の反応熱である」と説明されている^{1,2,3)}。カイロの材料は勿論鉄だけではなく、食塩水、活性炭などの物質も含まれており、カイロにおける活性炭の役割は、「表面に酸素を吸着し、カイロ内の酸素濃度を上昇させる」とされている^{1,4)}。この説明では活性炭は酸素の濃縮作用がイメージされるが、分子レベルでイメージした場合、活性炭表面に吸着した酸素が鉄粉末表面の酸化に大きく寄与するとは考えにくい。

そこで、我々はカイロの材料が備長炭電池に酷似していることに注目した。備長炭電池はアルミホイル、食塩水、備長炭で作る電池で、アルミホイルが負極、備長炭が正極、食塩水が電解質として酸化還元反応により、化学エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。つまり、カイロにおいても同様の考え方で、電極反応がおこり、電流が流れることによって発熱しているのではないかと考えた。電池として発熱しているのであれば上述の矛盾点を解消することが出来る。また、この反応の場合、活性炭は酸素を吸着させ、カイロ内の酸素濃度を上昇させるという役割ではなく、 O_2 の還元反応をおこす電池の正極としての役割をしていることになる^{5,7)}。

以上のことから、カイロの発熱反応が電池によるものであると仮定し、カイロの反応メカニズムについて検討を行った。また、鉄だけでなく、他の金属についても同様の原理で発熱が生じると考えられるので、各種金属粉末を用いてカイロを作製し、これらについても発熱等の測定を行って検討した。

2. 実験方法

2.1 カイロの発熱量測定

活性炭の働きを考察するため、実際に使い捨てカイロを作製し、その発熱量を測定した。金属には一般的なカイロに用いられている鉄（和光株式会社製）と、それ以外に亜鉛、アルミニウム、ニッケル、スズ（いずれも和光株式会社製）の粉末を用いて実験を行った。活性炭粉末としては、サイエンス研究会において備長炭電池を作製した際に、高い性能を示したニシキ備長炭（錦生燃料有限会社製）^{6, 7)}を細かく粉砕した（写真1の粉砕機 Wonder Blender で細かくしたのち75 μ mの篩いにかけた）ものを用いた。金属粉と活性炭粉末の混合物を樹脂製の容器に入れ、飽和NaCl水溶液（NaClはキシダ化学株式会社製）0.25 mLを加えたものをカイロとした。これを、25 $^{\circ}$ C恒温槽中に設置した発砲スチロール容器（写真2参照）中に入れ、酸素をポンベから100mL/minで送り込みながら、熱電対温度計を用いて温度変化を測定した。



写真1: 活性炭の粉砕に用いた粉砕機

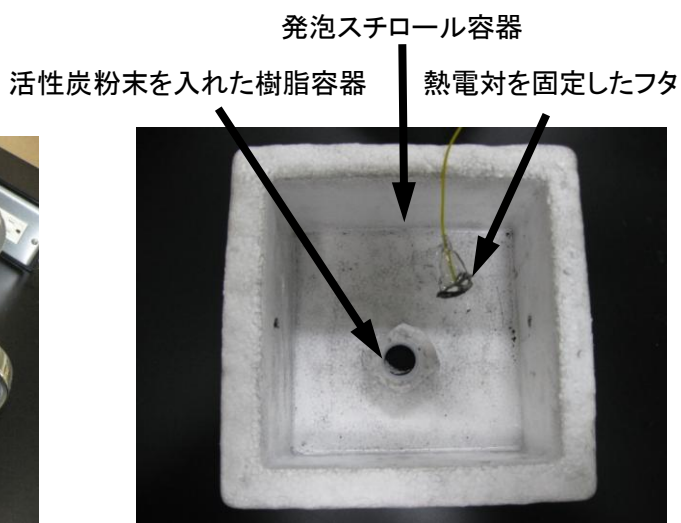


写真2: カイロの発熱量の測定装置

2.2 金属粉末および活性炭粉末を用いた電池の電位測定

コーヒー用フィルターに活性炭粉末2gを詰めた電極を正極（活性炭電極）、金属粉末2gを詰めた電極を負極（金属電極）とし、図1および写真3、写真4に示す電池を組み立てた。電池の電解質には飽和NaCl水溶液を用いた。正極と負極に可変抵抗を入れ、抵抗値を変化させながら両極の電位差をデジタルボルトメーターで測定した。抵抗を変えながら測定することで、電池として見たカイロの特性を測定し、その

発熱との関連について考えることができる。また、各電極の電位を Ag/AgCl (飽和 KCl 水溶液) を参照電極として、電位を測定した。この測定から、参照電極と各電極の間の電位差からそれぞれの物質の酸化還元電位が測定できる⁵⁾。

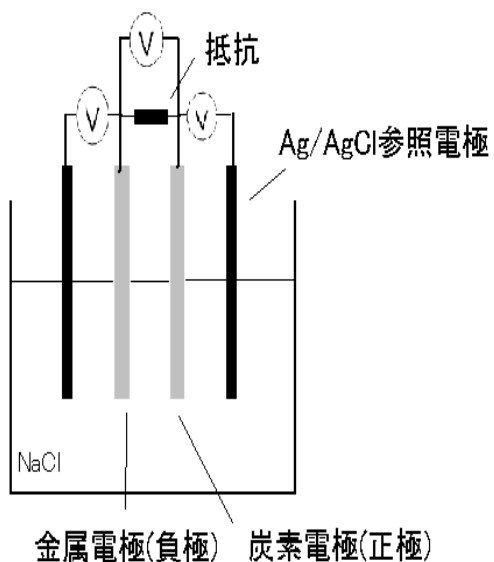


図1 金属-活性炭電池の電位測定(模式図)

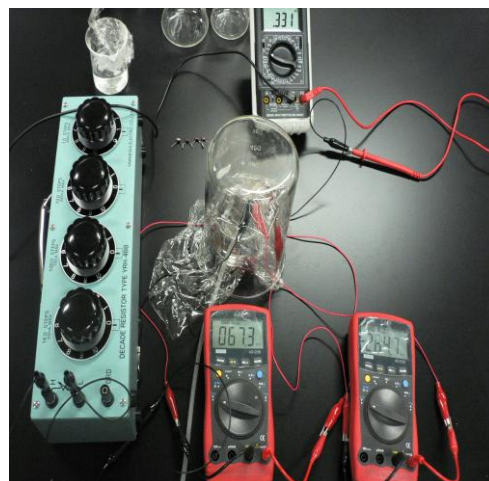


写真3 金属-活性炭電池の電位測定

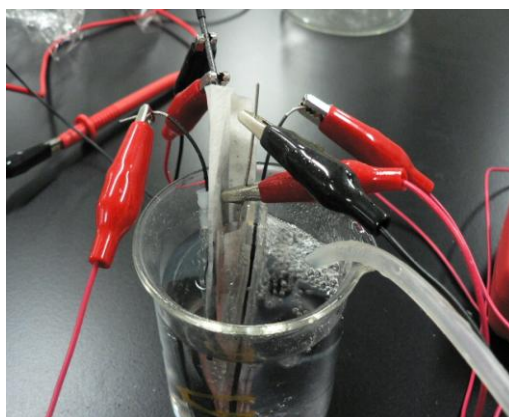


写真4: 電極の拡大写真

2. 3 金属の酸化および酸素の還元における電流－電圧曲線の測定

金属の酸化および酸素の還元における電流－電圧曲線の測定には、電極に電圧を外部から印加して電流を測定するポテンシオスタット（北斗電工製、HA-501）および電圧を連続して変化させるファンクションジェネレーター（北斗電工製、HB-111：写真5参照）を用いた。電流－電圧曲線は、X-Yレコーダー（横河電機 3036）で記録した（写真5参照）。陽極（作用極）となる金属電極は約45×5 mm、厚さ約0.5 mmの板状のものを、約27 mm分を飽和NaCl水溶液に浸した（反応できる表面積は約2.7 cm²）。陰極（作用極）となる活性炭電極には、活性炭粉末8 gと流動パラフィン2 mLを乳鉢で混合してペースト状にしたものを、内径3 mmのガラス管に詰めて（電極の表面積は約0.07 cm²）用いた（写真6）。電流－電圧曲線の測定は、陽極、陰極それぞれ別に行った。それぞれの電極の電位は、Ag/AgCl電極（参照電極）に対して設定し、電流は白金の対極との間に流れるように、3電極方式で行った。

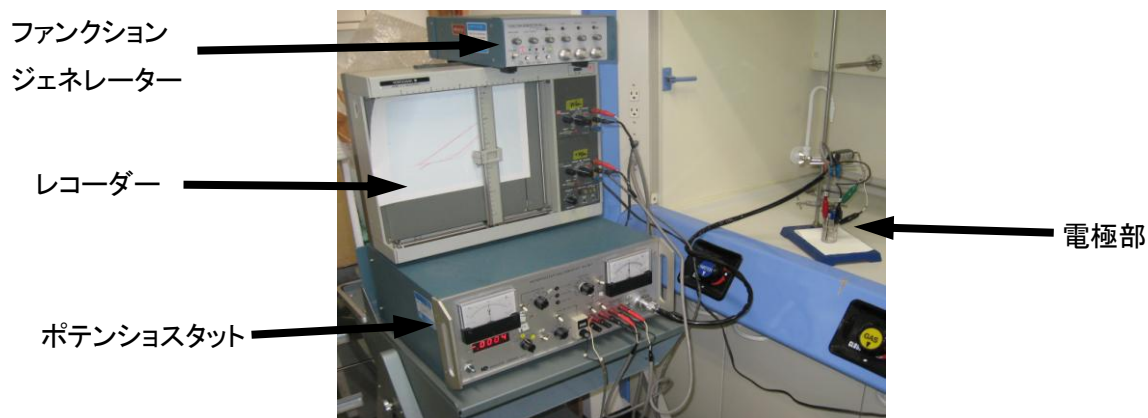


写真 5: 電流－電圧曲線測定装置

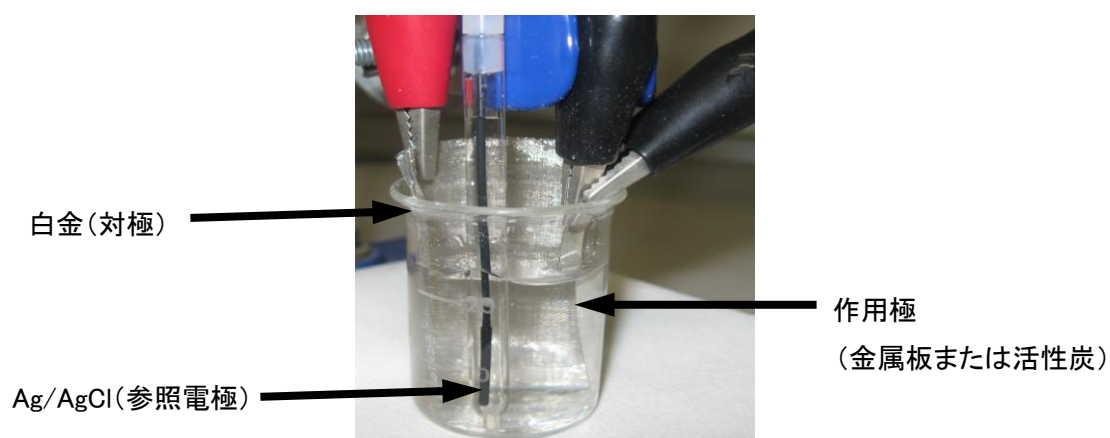


写真 6: 電極部

2. 4 金属および活性炭により起こる酸化還元反応の視覚的評価

カイロ内で起こっている金属および活性炭により起こる酸化還元反応を視覚的に観察するために、以下のような実験を行った。シャーレに、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムおよびフェノールフタレイン溶液を加えた飽和 NaCl 水溶液を入れ、その中で Fe 片 (1.5×1.5cm) と活性炭片 (活性炭粉末 8 g と流動パラフィン 2mL を乳鉢で混合してペースト状にしたもの。直径 0.9cm の円盤状) を触れ合わせておき、溶液の着色の様子を一定時間ごとにデジタルカメラで撮影した。Fe²⁺が生じると、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムと反応して青色の着色を示すので、酸化反応がどのように起こっているか観察できる。また、この酸化反応と同時に O₂ の還元反応により水酸化物イオン OH⁻が生成すれば、塩基性となった溶液にフェノールフタレインが反応して赤色の着色を示す。これより、金属と活性炭の間でどのように酸化還元反応が起こっているか、視覚的に観察することができる。⁹⁾ 鉄以外の他の金属でも、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムを除いた溶液を用いて同様の実験を行い、考察した。

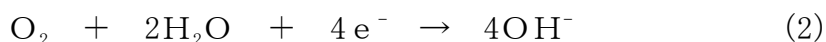
3. 実験結果とその考察

3. 1 Fe を用いたカイロの作製

カイロには、Fe 粉末、飽和 NaCl 水溶液、活性炭粉末の三種類の物質が必要となる。この 3 種類の物質の量を変えて、カイロを作製して発熱量を測定した。その結果。発熱量は飽和 NaCl 水溶液と活性炭粉末の混合比、Fe 粉末および活性炭粉末の粒度が重要であることが判明した。活性炭粉末に対して飽和 NaCl 水溶液の量が多すぎると発熱が認められなくなった。これは、Fe 粉末と活性炭粉末の距離が離れてしまうことやカイロ全体の熱容量が増加することなどが原因であると考えられた。また、金属と活性炭粉末の粒度が大きすぎても発熱は認められない。これについては、表面積の減少により反応速度が低下することが原因と考えられる。Fe を用いた場合、飽和 NaCl 水溶液と活性炭の混合比は、活性炭 5 g に対して食塩水 1.5ml の場合が、発熱量が最も多くなった。

発熱反応終了後に、このカイロに純水を注ぎ、水溶性の物質を抽出した。この抽出液と、K₃[Fe(CN)₆]または K₄[Fe(CN)₆]との呈色反応から、Fe²⁺および Fe³⁺が生成していることが明らかとなった。なお、Fe³⁺については、Fe²⁺の酸素による酸化によって生成

したものである可能性がある。また、抽出液の pH 測定で、塩基性になっていたので、OH⁻が生成していることが分かった。このことから、次のような反応(1)、(2)が起きていることが推測された。



3.2 各種金属を用いたカイロの発熱量測定

次に各種金属を用いたカイロの正確な発熱量を求めた。一定量の金属粉末、活性炭 1.0 g、飽和 NaCl 水溶液 0.25 mL を混合して、発泡スチロール中で温度を測定した。多少のバラつきはあったが、最高温度に達するまでの時間は鉄の質量に関わらず一定であった(図 2)。実験で測定した温度変化(最高到達温度－反応開始時の温度)から金属、活性炭、水の比熱を考慮して、カイロの発熱量を計算した。また、Fe 鉄 1g あたりに換算した発熱量を求めた。カイロに用いた鉄の質量を減らしていくと図 3 のように、Fe 鉄 1g あたりに換算した発熱量は増加した。これは、鉄の質量が多い場合には、カイロ内の鉄が全て反応しきれていないことが原因であると考えられる。このことを考慮して、図 3 の曲線を Fe 質量 0g へと外挿して、得られた切片の値を Fe 量 1g の発熱量とした。また、他の金属を用いた場合にも発熱が認められ、同様に金属の質量に対して 1g あたりの発熱量をプロットして発熱量を求めた(付録資料図 3.1～3.4 参照)。このようにして測定

した各金属の発熱量を金属 1mol あたりに換算して表 1 に示した。なお、Ni については発熱が少なく、測定が不可能であった。また、Fe と飽和 NaCl 水溶液のみ(つまり、活性炭が存在しない条件)で測定した場合にも発熱が認められたので、Fe が 0.2 g の実験データより発熱量を求めた(Fe 量が少なくなると、温度測定が不可能とな

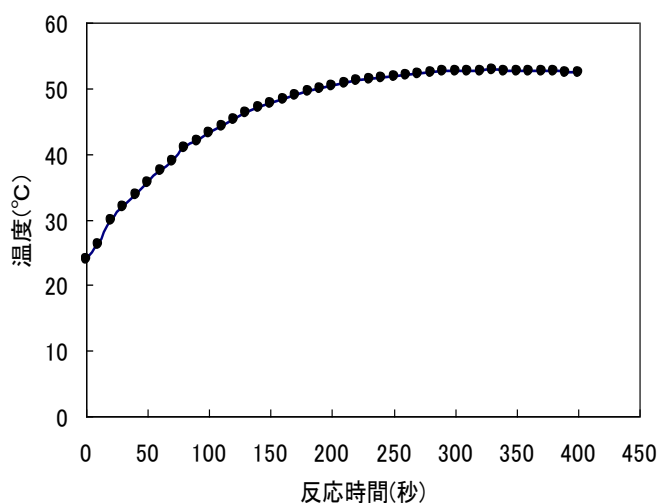


図 2: Fe を用いたカイロの温度の時間変化
Fe: 0.3g、活性炭 1.0g、飽和 NaCl 水溶液: 0.25 mL を混合した

ったため)。

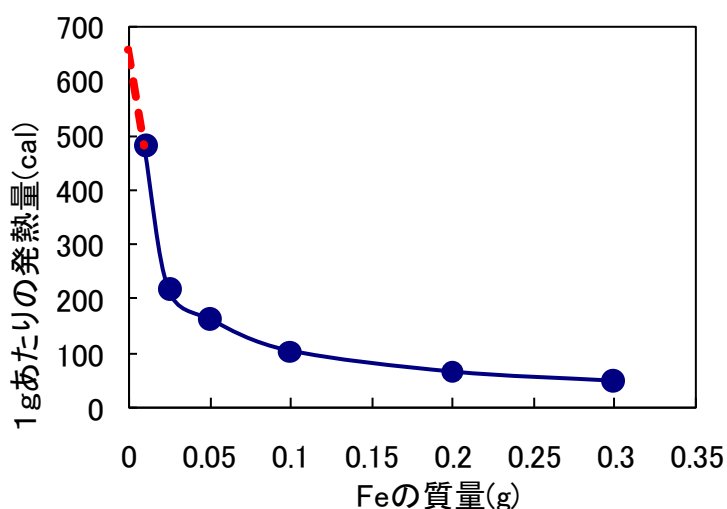


図 3: Fe 質量と発熱量の関係
(破線は Fe 質量 0g へ曲線を外挿したもの)

表 1: 各金属 1mol あたりの発熱量

金属	1mol あたりの発熱量(kJ/mol)
Fe	153
Zn	193
Sn	145
Al	184
Ni	—
Fe のみ	2.1

注) Niは発熱がほとんどなく、測定不能であった。Feのみの発熱量はFe質量 0.2g のデータから計算した(本文参照)。

3.3 酸化還元電位から見た各種カイロの特徴

図 1(写真 2)のような装置を用いて、カイロを電池とみなして、その性質について実験を行い考察した。各電極と参照電極(Ag/AgCl)の間の電位差から各物質の酸化還元電位が測定できた。これを表 2 に示す。なお、文献値¹⁰⁾については、Ag/AgCl の電位基準で補正を行った値である。カイロでは、金属および活性炭の粉末を使用するため、粉末状態の酸化還元電位を計測する必要があった。このため、粉末試料を用いて測定した酸化還元電位が信頼できるものかどうか確認するために、金属は粉末、金属

表 2 各物質の酸化還元電位

金属	酸化還元電位 【粉末】(V)	酸化還元電位 【金属板】(V)	酸化還元電位 【文献値】(V)
Al	-0.791	-0.855	-1.8824
Zn	-0.996	-1.052	-0.9854
Fe	-0.633	-0.586	-0.6624
Ni	-0.165	-0.19	-0.472
Sn	-0.499	-0.499	-0.358
活性炭	0.101	-	-

板のそれぞれについて測定した。金属粉末と金属板の電位を比較したところ、多少の誤差が存在するものの粉末の酸化還元電位が信用できる値であると考えられる。

金属において、酸化還元電位の値の低い順に並べたものが、おおよそイオン化傾向の大きさの順となる。しかし、今回の結果では、亜鉛がアルミニウムを抜いて最も高く、ニッケルがスズを下回って最も低い値になっている。アルミニウムの電位が文献値よりかなり大きいのは、アルミニウムの表面を覆っている被膜が原因であると考えられる。先のカイロの発熱実験においては、アルミニウム粉末は開封して間もない試薬を使用した。古いアルミニウム粉末ではその発熱量は表1の値の約半分になった。また、ニッケルの電位から、ニッケルがカイロを作製した際にほとんど発熱しなかったことは妥当であったと考えられる。この結果からは、アルミニウム、ニッケル粉末の表面状態が大きく関係していることが考えられる。

図1に示した回路における活性炭電極(活性炭粉末1g)－金属電極(粉末2g)間の電位差、及びそこから取り出せた電流の大きさの関係を調べた。これらは、各々の抵抗(可変抵抗器を用いて、90KΩから1Ωまでを測定した)について炭素電極－金属電極間の電圧計を読み、そこからオームの法則($E=IR$ E:電圧 I:電流 R:抵抗)により電流を計算することにより得た。鉄粉を用いたカイロについては、カイロ電池である鉄電極と炭素電極の間の電位差(E2とする)及びE3-E1とそのときに取り出せた電流との関係を図4に示した。この測定により鉄粉カイロについては、電極間でおおよそ0.75Vの電位差が生じ、測定した最低の抵抗値(1Ω)のときに約750mAの電流が取り出せることになった。また、E2とE3-E1がおおよそ一致していることから、測定上の問題は無いように思われた。粉末状の金属は見かけよりも表面積が大きく、反応性が高まっているため、大きな電流が流れていることが考えられた。しかし、実際に回路中に電流計を接続して流れる電流を測定したところ、ほとんど電流が流れていな

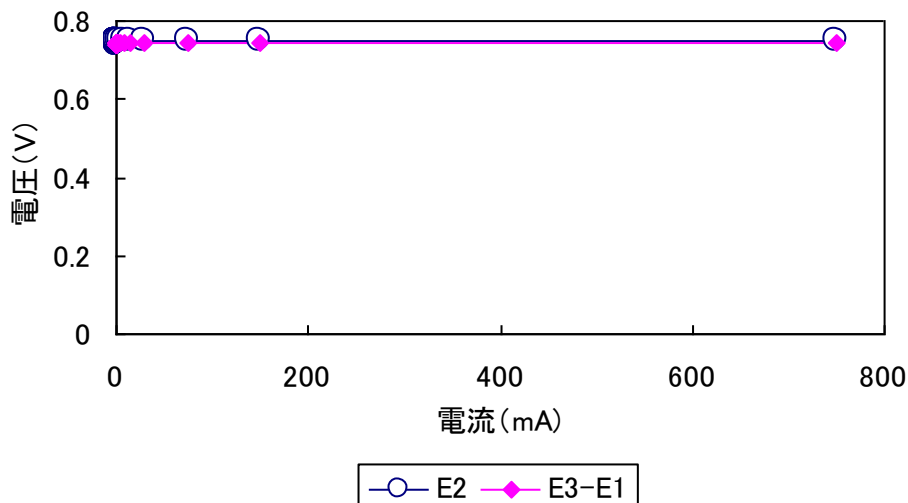


図 4: 鉄粉を用いたカイロの電流－電圧曲線

いことが分かった。両方の電極を指で強く挟むと電流が流れたことから、この測定のようにビーカーに電極を挿しただけの場合は、内部抵抗が大きく、電流が流れないことが分かった。つまり、ここでの測定は平衡状態（電流が流れない状態）での電極間電圧を測定していたことになる。

3. 4 各種金属の酸化および酸素の還元における電流－電圧曲線

使い捨てカイロが発熱（熱エネルギーを取り出す）するためには、金属の酸化反応と酸素の還元反応が自発的に生じる必要がある。（1）、（2）式から、一般的に次の式が予測される。



つまり、金属の酸化反応が、活性炭表面で生じる酸素の還元反応よりもネガティブな電位で起こることが必要である。このとき、電子はエネルギーの高い（ネガティブな電位を持つ）金属（負極）からエネルギーの低い（ポジティブな電位を持つ）活性炭（正極）へと流れることになる。これと逆の関係、つまり金属の酸化反応がポジティブな電位を持ち、活性炭表面で生じる酸素の還元反応がネガティブな電位を持つ場合には、反応は自発的には進行しない。

先の実験で、使い捨てカイロを電池として見た場合の電極電位の測定を行なった。ここでは、電気分解と同様にそれぞれの電極（陽極および陰極）に電圧を印加して、

酸化反応または還元反応を行い、その際に流れる電流値を測定して、各電極の酸化還元電位について検討した。

図 5 に、Fe 電極の酸化電流－電圧曲線および活性炭電極表面での O_2 の還元電流－電圧曲線を示す。電極の電位をプラスに変化させていくと、電位が -0.6 V 付近から Fe 電極の酸化電流は増加し、電位が高くなるにつれて、さらに電流値は増大した。これは、電位が正になるにつれて、電極の酸化反応の速度が増大したためであると考えられる。一方、活性炭電極表面での O_2 の還元電流は、電極の電位をマイナスに変化させていくと、 $+0.25$ V 付近から少し増加し、 -0.25 V 付近から大きく増大して、 -0.7 V 付近で一定値となった。なお、活性炭電極の表面積は Fe 電極の約 39 分の 1 であり、 O_2 の還元電流は Fe 電極の酸化電流よりもかなり小さくなった。先に述べたように、Fe が酸化される電位は、 O_2 が還元される電位よりも約 0.85 V ネガティブ（酸素の還元が -0.25 V から起こるとすると、約 0.35 V ネガティブとなる）であるため、この酸化還元反応は、自発的に進むことが確認された。また、他の金属を用いて、同様の実験を行い、電流－電圧曲線を求めた（付録資料の図 5-1 参照）。

これらの結果から、先に述べたように自発的に反応が進行するのは、Zn、Fe、Al、Sn であり、Ni、Cu については反応が進行しないことが分かり、先の発熱反応の測定で Ni がほとんど発熱しないことの原因が明らかとなった。

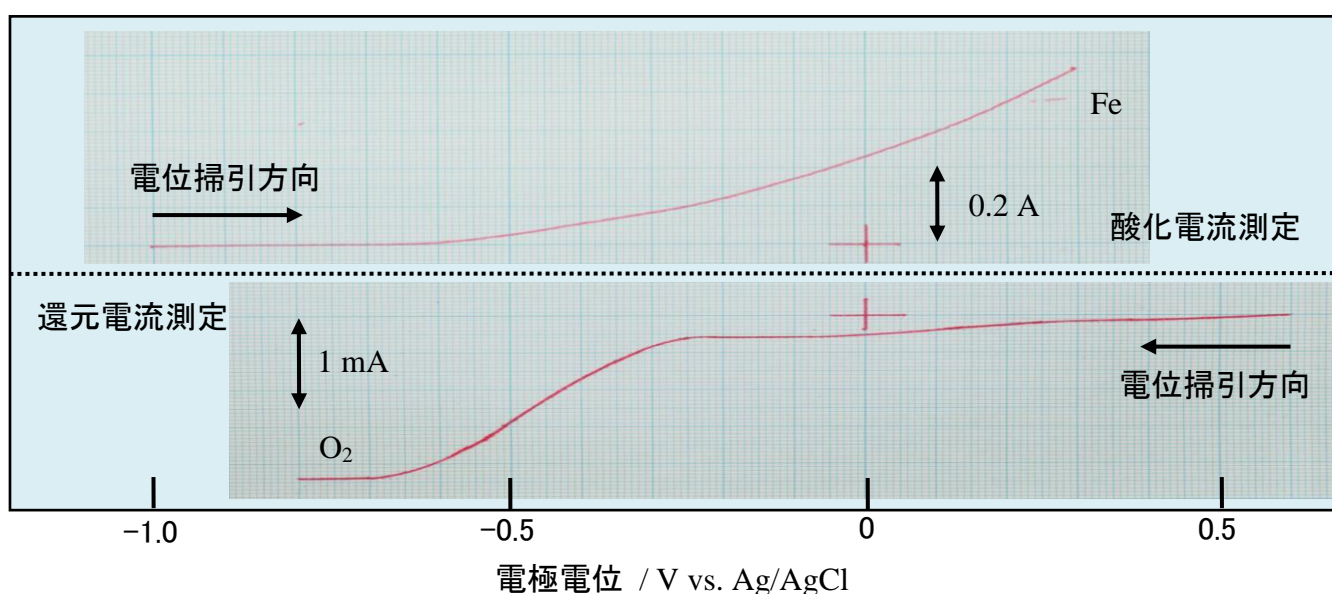


図 5: Fe の酸化および O_2 の還元の電流－電圧曲線

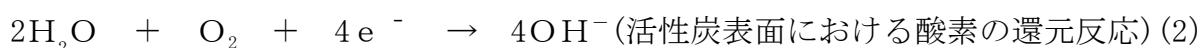
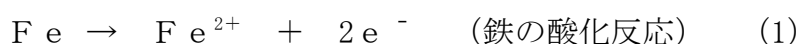
3.5 各金属カイロの発熱量と酸化還元電位の関係

以上のように、カイロの発熱量、酸化還元電位を測定したが、ここではそれらに関連付けた考察をしたい。表3に各金属の活性炭との電位差と1molあたりの発熱量、ギブスの自由エネルギー変化 ΔG ($\Delta G = -nFE$ により求めた。電子数は Zn:2 Al:3 Fe:2 Sn:2 Ni:2 として計算した。)を示す。これによると、スズと鉄の発熱量に若干のずれが見られるものの、金属の発熱量は活性炭との電位差が大きいものほど大きな値となっている。鉄の活性炭との電位差、発熱量を1としたときの値から見ても、電位差と発熱量の間におおよその比例関係が成り立っていることが分かる。つまり、 $\Delta G = -nFE$ [G:ギブスの自由エネルギー変化 ($\Delta G < 0$ で自発的に反応が進行する)、n:電子数、F:ファラデー定数、E:電位差]がよく成り立っていることが分かる。

3.6 酸化還元反応の視覚的評価

カイロにおける発熱反応と酸化還元反応とを結びつけることができたが、ここではその反応をより視覚的に観察することが出来るかどうか考えた。

例えば鉄であれば、カイロの発熱に関わっている酸化還元反応は先に示したように、



である(なお、生じた Fe^{2+} は反応の進行によりさらに酸化され Fe^{3+} となっていることがヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムによる検出反応により確認されている)。この還元反応により水酸化物イオン OH^- が生じると、反応の進行とともにシャーレ中の溶液が

表3 各金属の活性炭との電位差と1molあたりの発熱量、ギブスエネルギー変化

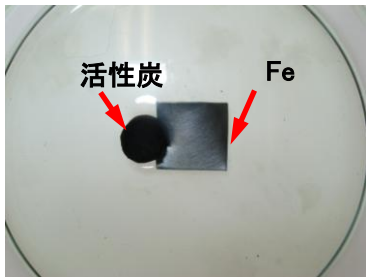
金属	活性炭との電位差 (V)	1molあたりの発熱量 (kJ/mol)	電位の比	発熱量の比	自由エネルギー変化(KJ)
Zn	1.097	193	1.5	1.3	-212
Al	0.892	184	1.2	1.2	-258
Fe	0.734	153	1	1	-142
Sn	0.601	145	0.8	0.9	-116
Ni	0.266	発熱しない	0.4	—	-51

塩基性となるため、フェノールフタレイン存在下で赤色の着色が観察されるはずである。また、酸化の進行により生成する鉄イオン(II)を先述したようにヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムと反応させることで濃青色沈殿により観察することも試みた。

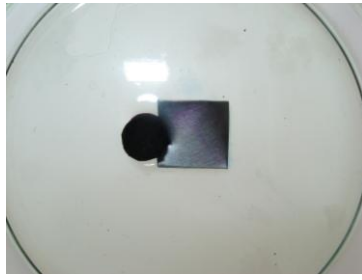
飽和食塩水 100 ml に対し、フェノールフタレイン溶液を 2, 3 滴、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを 0.2 g 加えた溶液を調製した。この溶液をシャーレに 20mL 入れ、その中に 1.5×1.5 cm の鉄板(純度 99.9%)と流動パラフィンにより固めて型抜きした活性炭粉末(活性炭粉末 10g に対し流動パラフィン 2 mL の組成で固め、直径 0.9cm の円盤状に型抜きした)を一部重なり合うように置いた。一定時間ごとにデジタルカメラで写真を撮影し、写真 7 に示した。他の金属板についても、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを除いた溶液を用いて、付録写真 7-1~7-8 に同様の実験結果を示した。

鉄板と活性炭を溶液中に入れると、およそ 3 分後に鉄イオンとヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムによる青色の着色が鉄板上で見られ、続いて生じた水酸化物イオンによるフェノールフタレインの赤色着色が見られ始めた。これらは反応の進行とともにより鮮明になり、20 分後には鉄板上での青色と活性炭上の赤色の対比が顕著に見られた。また、同様の溶液を用いて、活性炭を除いた鉄板のみで着色を観察すると(写真 8 参照)、これらの着色は見られなかった。これは、金属板では粉末と比較して反応する表面積が小さく、また先の発熱量の実験にあったように活性炭無しのカイロではほとんど発熱が見られなかったことに一致する。これより、カイロでは Fe の酸化と活性炭における酸素の還元反応が個別に起こり、発熱していることが分かる。金属の NaCl 水溶液中の酸化(例えば鉄だけを NaCl 水溶液中に入れた場合)での酸化反応を考えた場合には、酸素の還元は金属表面で起こっていると考えられるが、ほとんど呈色が見られず、その反応速度が遅いことが推測される。また、同様に他の金属だけでの反応を見てみると、発熱量、活性炭の電位差がともに大きかった亜鉛についてはまわりに淡い赤色の着色が見られた(付録写真 7.1-7.8 参照)。他の金属板については鉄の場合と同様に酸化還元反応の仲立ちをする活性炭が無いこと、および反応面積がそれほど大きくないことから赤色の着色は見られなかった。

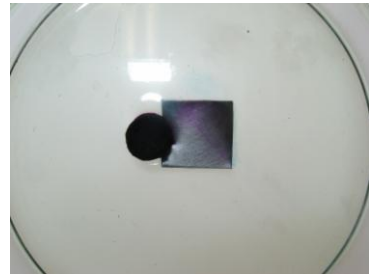
これらの結果から、カイロのように鉄と活性炭が接触するような形で存在する場合、そこで酸素を還元し、鉄の酸化を結果的に触媒することが考えられ、仮説を視覚的にも証明できたと言える。なお、活性炭の酸素濃度を上げるという効果については、これらの実験結果からは不明である。



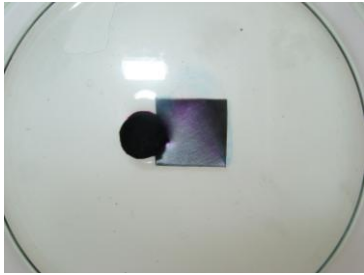
開始直後



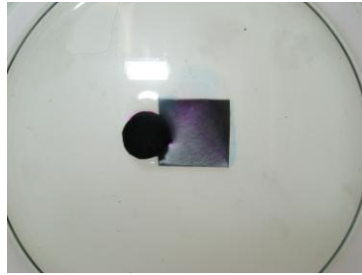
1分後



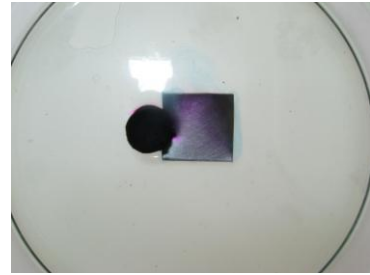
2分後



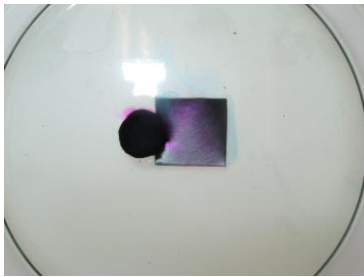
3分後



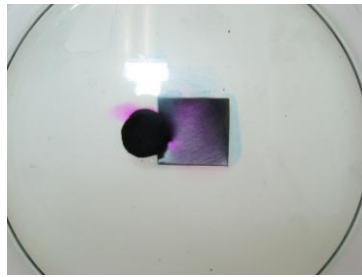
4分後



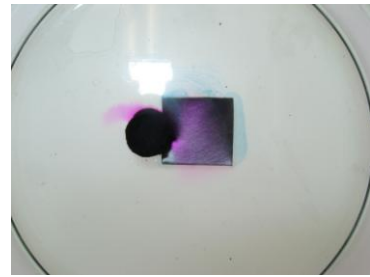
5分後



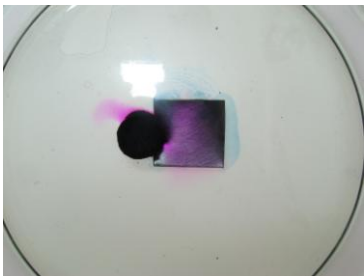
6分後



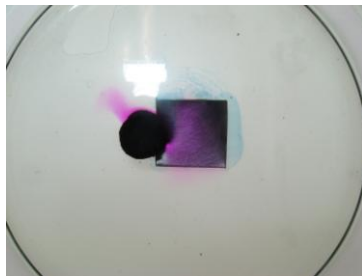
7分後



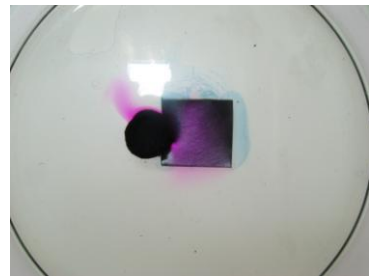
8分後



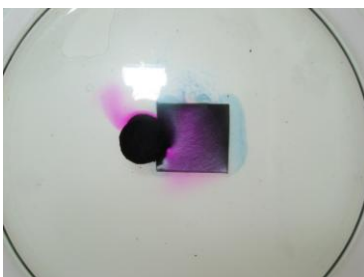
9分後



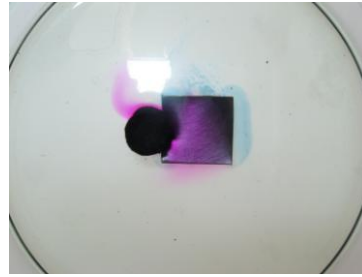
10分後



11分後

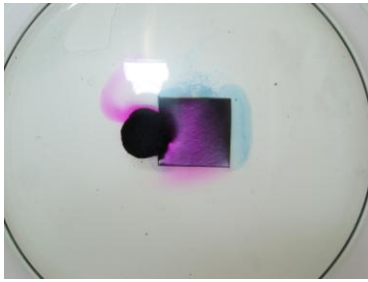


12分後

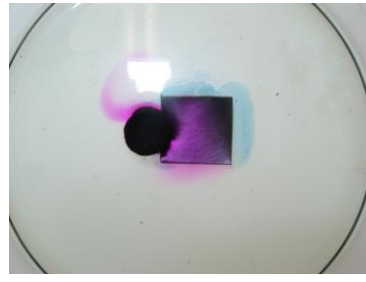


4分後

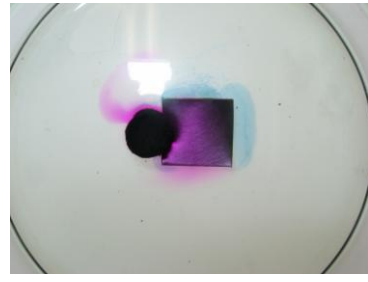
写真7: Fe板-活性炭での酸化還元反応の視覚化



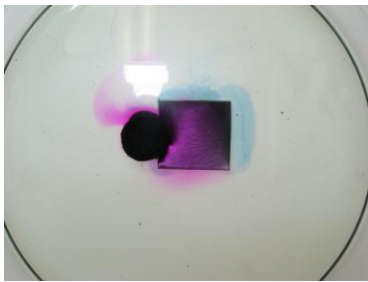
15 分後



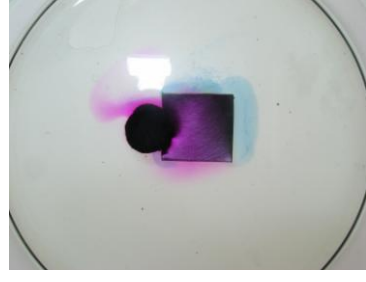
16 分後



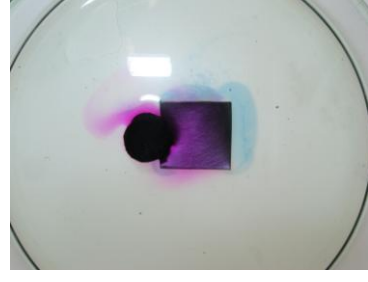
17 分後



18 分後

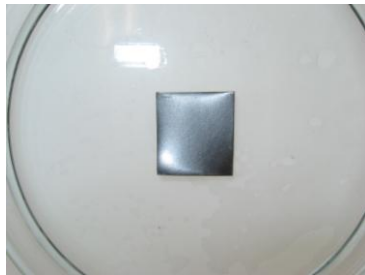


19 分後

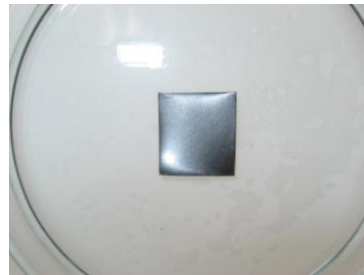


20 分後

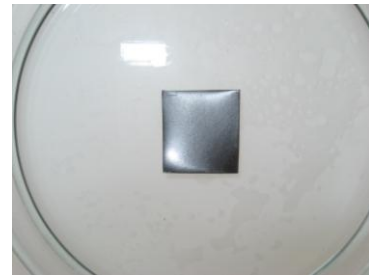
写真 7: Fe 板—活性炭での酸化還元反応の視覚化(続き)



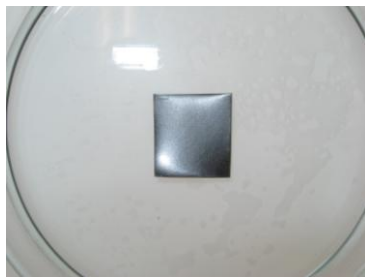
開始直後



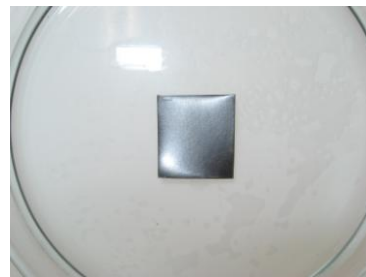
5 分後



10 分後



15 分後



20 分後

写真 8: Fe 板のみでの酸化還元反応の視覚化

3.7 カイロ反応における電解質の影響

市販のカイロは、電解質としてNaClを用いている。このNaClはFeの酸化反応を促進すると書物などに書かれていることが多い。そこで、NaCl以外の電解質では発熱はどのようになるかを検討した。Na⁺と各種陰イオンからなる電解質を用いて、Fe-活性炭カイロを作製し、温度上昇を測定した(図1)。陰イオンが異なることによって、発熱は大きく変化し、例えば電解質濃度が0.98 mol/Lのとき、F⁻ < NO₃⁻ < Cl⁻ < I⁻ < SO₄²⁻ = Br⁻の順にカイロの発熱量が大きくなった。電解質のイオン移動度の差などが酸化還元反応つまり発熱に影響していると考えられるが、現時点では詳細は不明で、今後の検討課題となった。一方、電解質濃度による影響をみると、濃度が高くなるにつれて、発熱量が小さくなる傾向が見られることも分かった。電解質濃度が高くなると、溶液中への酸素溶解度が減少することが知られている。例えば、NaClの場合、溶液濃度が0.5 mol/Lから1.5 mol/Lに変化した場合、酸素溶解度は約0.47倍に減少する¹¹⁾。この酸素溶解度の変化が発熱に影響していると考えられる。

3.8 使い捨てカイロの発熱メカニズム

ここまでに得られた実験結果より、カイロに用いる物質の酸化還元電位が発熱量に大きく関係していることが分かった。また、活性炭が電池における正極のはたらきをしていることも先の発色の実験より明らかとなった。カイロの構造上、実際のカイロ

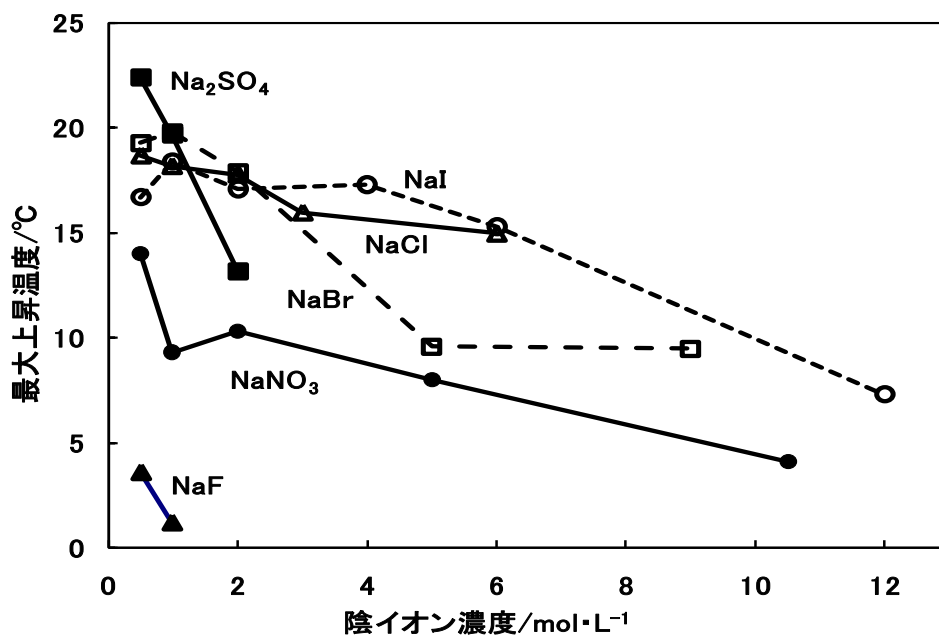


図6 カイロの温度上昇における各種電解質濃度による影響

中に電流が流れているかどうかを測定することは困難であるが、粉末状の鉄と活性炭が混合されたカイロ中ではジュール熱として観察されるほどの電流が流れていることも十分に考えられる。今回の実験では発熱がどの過程で起こっているかは証明することは出来なかったが、反応熱とジュール熱は同時に発生している可能性が高く、それを分けて測定するにはさらに工夫が必要と考えられる。

図6および図7は、私たちが考えるカイロの反応メカニズムを示したものである。図6は、活性炭無しでの酸化還元反応であるが、この場合は金属表面で酸素の還元が起こっていると考えられるが、この酸素還元の反応速度が遅いため、発熱がわずしか起こらないものと考えられる。これに対して、活性炭がある場合には、図7のように電子は金属から活性炭へ流れて、活性炭表面で酸素の還元が行われることとなる。つまり、ここでの活性炭は O_2 の還元反応をおこす電池の正極と同様の役割をしており、触媒的に反応を促進していると考えられる。このような反応が起こっているとすると、実験で判明した「食塩水を過剰に入れるとカイロは発熱しない」という結果も説明しやすい。これは、このメカニズムでは金属粒子と活性炭粒子が接していなけれ

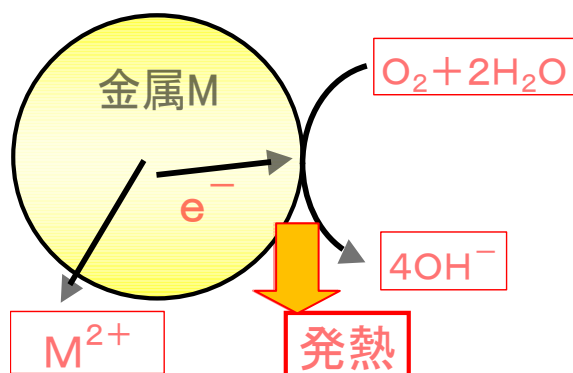


図6 活性炭なしの金属の酸化

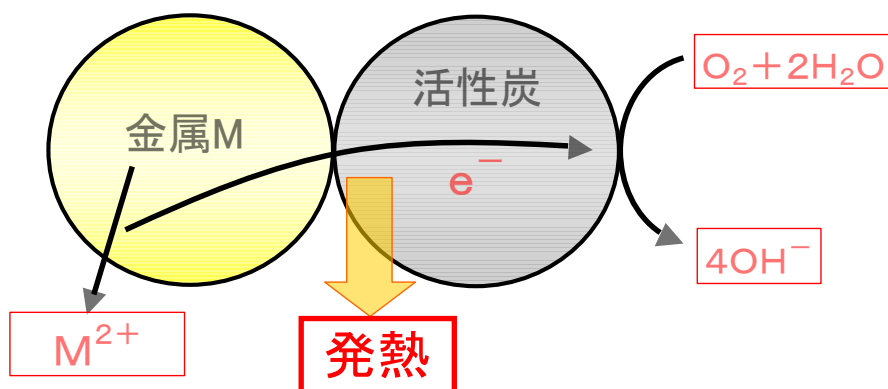


図7 活性炭ありの金属の酸化(予想されるカイロの発熱メカニズム)

ばならず、食塩水の混合比が多いと金属と活性炭が接しにくくなるからである。この反応過程は、参考書などに記載されている活性炭の役割（表面に酸素を吸着し、カイロ内の酸素濃度を上昇させる）よりも合理的で分かりやすいものである。

4. 結論

各種金属を用いたカイロの発熱量や電気化学的な性質を測定・考察し、視覚的な実験も行った結果、前項に示したような「活性炭は表面に酸素を吸着させることで酸素濃度を上昇させるだけでなく、金属との間で電子を仲立ちし、触媒のように発熱に関わる」という結論に到達した。今後は、熱量計を改良することでより信用できる発熱量を得る実験を行い、また、反応速度的な観点などからの考察ができるような実験等も試みたい。

5. 参考文献

- 1) 卜部吉庸, 化学 I II の新研究, 三省堂 (2006)
- 2) 野村裕次郎, 辰巳敬, 本間善夫, [新課程] チャート式シリーズ新化学 I, 数研出版株式会社
- 3) 齋藤烈, 山本隆一, 他 18 名, 高等学校化学 I 改訂版, 新興出版社啓林館 (2007)
- 4) 日本カイロ工業会ホームページ、カイロについて、
<http://www.kairo.jp/kairo/kairo.html>
- 5) 神崎夏子、岩田敦子、化学と教育、第 39 巻、p. 332~p. 333 (1991)
- 6) 田中利明、内宮廉太、安藤達也、西口真功、「備長炭電池の改良」、第 3 回高校化学グランドコンテスト (2006)
- 7) 田中利明、船曳 歩、竹内準二、「使い捨てカイロの反応メカニズムーカイロにおける活性炭の役割ー」、第 4 回高校化学グランドコンテスト (2007)
- 8) 池田篤治監修、バイオ電気化学の実際、シーエムシー出版、p. 231~p. 251 (2007)
- 9) 日本化学会近畿支部、もっと化学を楽しくする 5 分間、p. 31~p. 33 (2003)
- 10) 庄野利之 他、分析化学演習、三共出版 (1998)
- 11) 日本化学会編、化学便覧基礎編 II、丸善、p 162 (1984)

付録資料 1: 各金属の質量と発熱量の関係

各金属を一定質量取り、活性炭粉末 1g、飽和 NaCl 水溶液 0.25mL と混合し 25°C 恒温槽中に置いた発泡スチロール容器の中で発熱させ、それによる温度上昇を熱電対温度計で測定した。なお、酸素は発泡スチロール容器に開けた小さい穴を通して毎分 100mL ずつ供給した。数回測定した温度上昇の平均値から、金属、NaCl 水溶液、活性炭粉末の比熱を考慮して各カイロの発熱量を計算した。得られた各質量における発熱量を各金属 1g あたりに換算してそれぞれ金属の質量に対してプロットし、0g の点へと外挿した(図中、赤色の破線で示す)グラフを各金属(Fe、Al、Zn、Sn)について図 3-1 ~3-4 に示した。

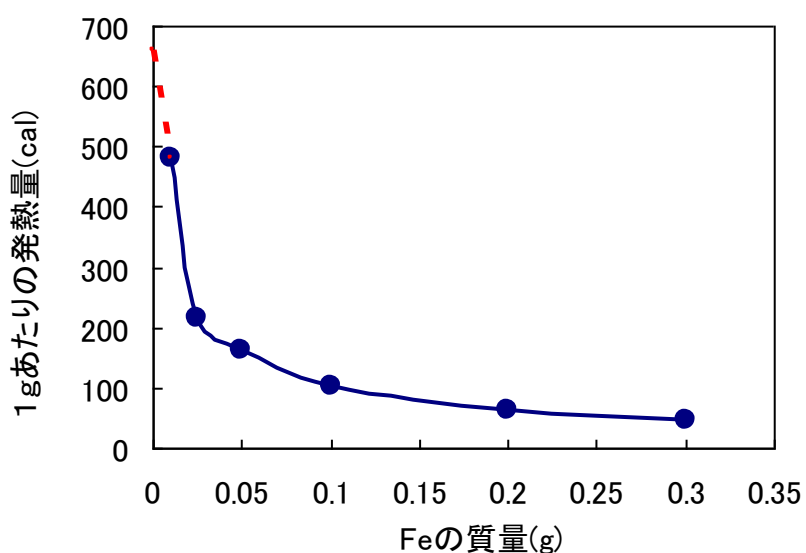


図 3-1: Fe 質量と発熱量の関係
(破線は質量 0g への外挿を表す)

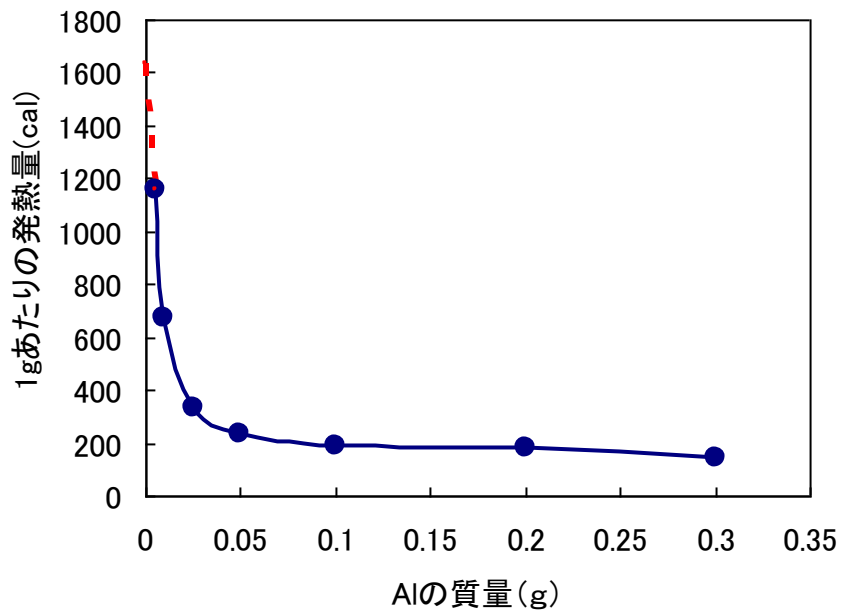


図 3-2: Al 質量と発熱量の関係
(破線は質量 0g への外挿を表す)

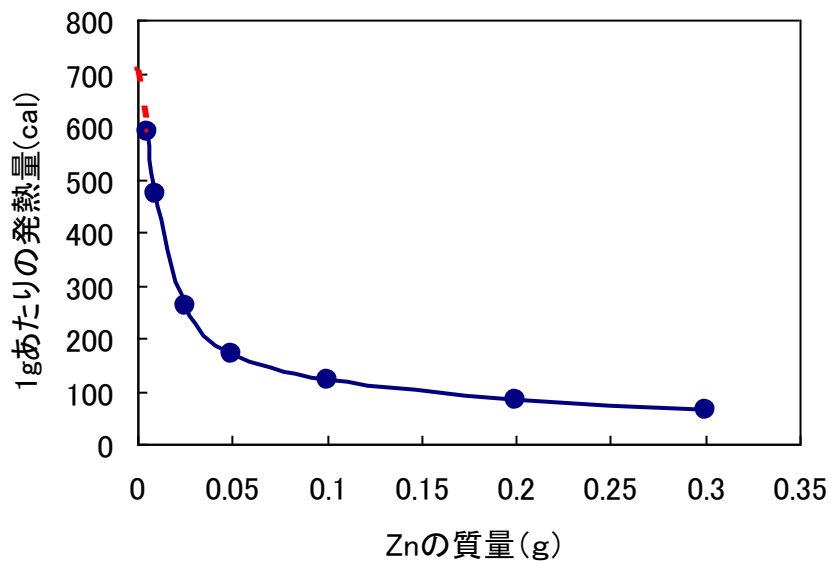


図 3-3: Zn 質量と発熱量の関係
(破線は質量 0g への外挿を表)

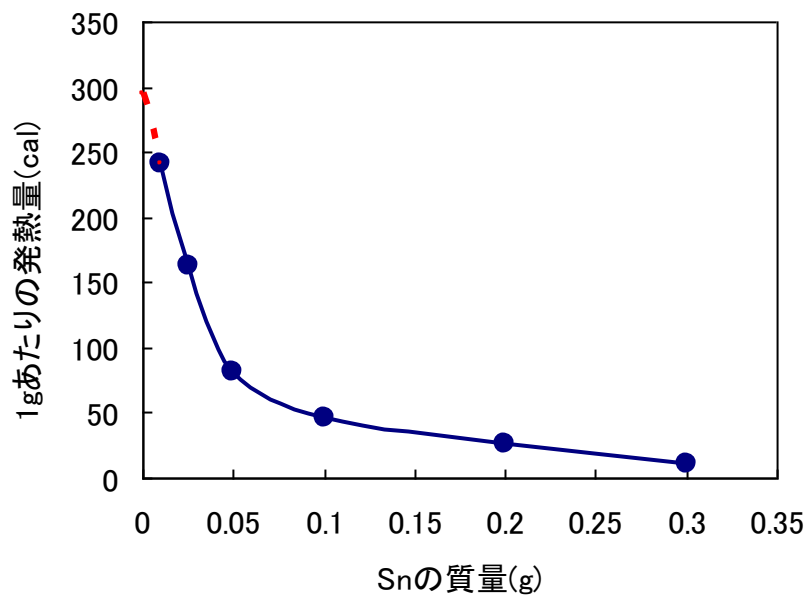


図 3-4: Sn 質量と発熱量の関係
(破線は質量 0g への外挿を表)

付録資料 2: 各種金属の酸化および酸素の還元における電流—電圧曲線

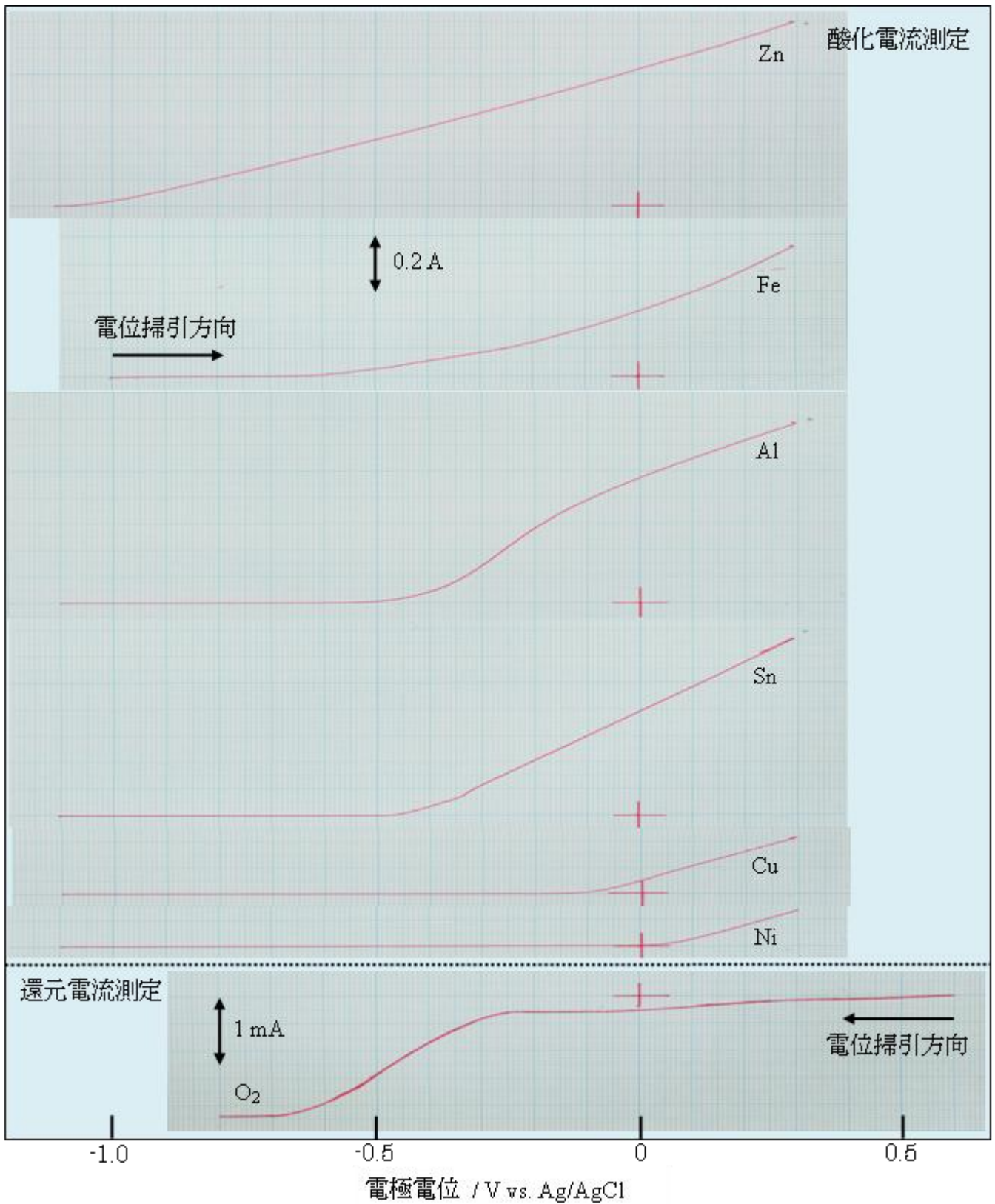
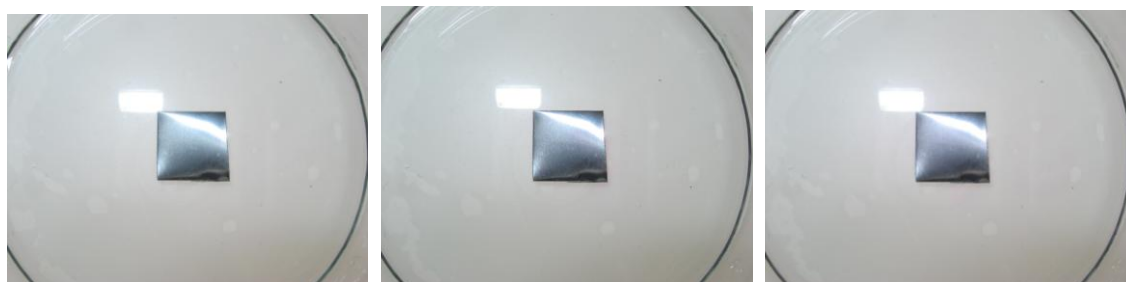


図 3-1 各種金属の酸化および O₂ の還元の電流—電圧曲線

付属資料 3: 酸化還元反応の視覚的評価

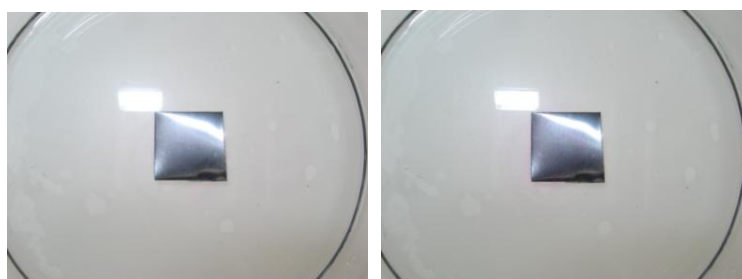
飽和食塩水 100ml に対し、フェノールフタレイン溶液を 2, 3 滴加え、シャーレに薄くひき、その中に 1.5cm 四方の金属板と流動パラフィンにより固めて型抜きした活性炭粉末(活性炭粉末 10g に対し流動パラフィン 2mL とした)を一部重なり合うように置いた。一定時間ごとにデジタルカメラで写真を撮影した。以下写真 7-1~7-8 に示す。



開始直後

5 分後

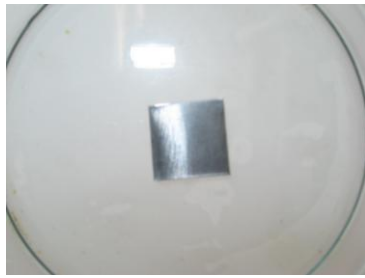
10 分後



15 分後

20 分後

写真 7-1: Zn 板のみでの酸化還元反応



開始直後



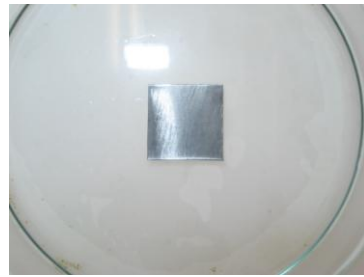
5分後



10分後



15分後

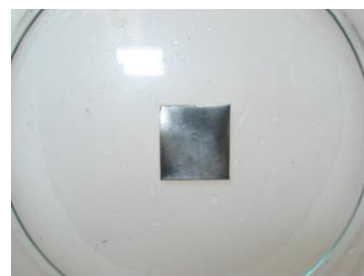


20分後

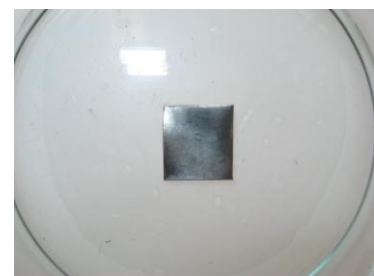
写真 7-2: Al 板のみでの酸化還元反応



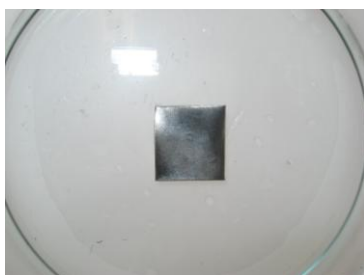
開始直後



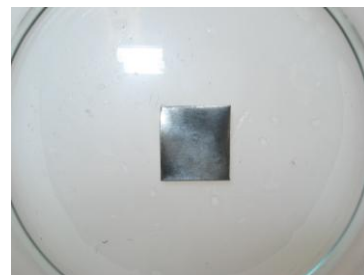
5分後



10分後

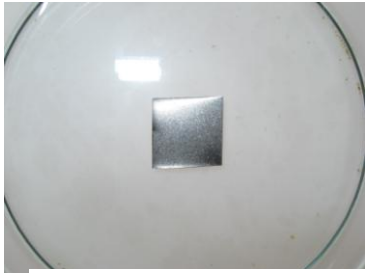


15分後

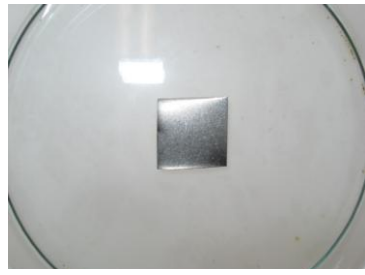


20分後

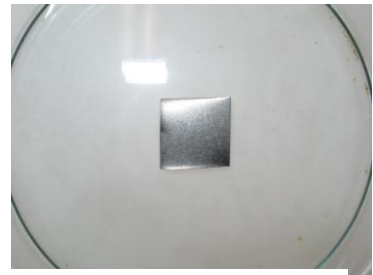
写真 7-3: Sn 板のみでの酸化還元反応



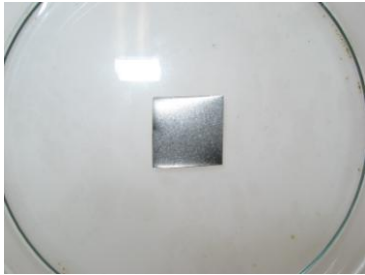
開始直後



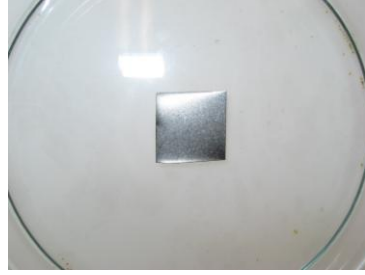
5 分後



10 分後

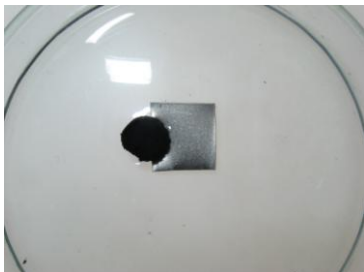


15 分後

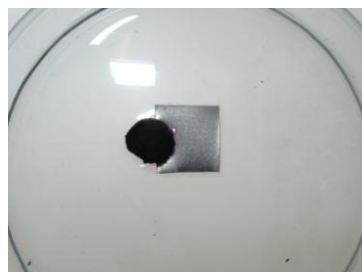


20 分後

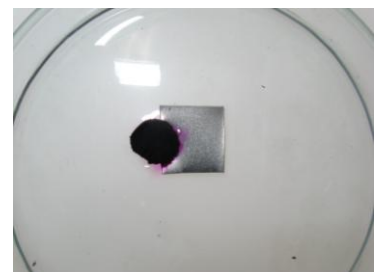
写真 7-4: Ni 板のみでの酸化還元反応



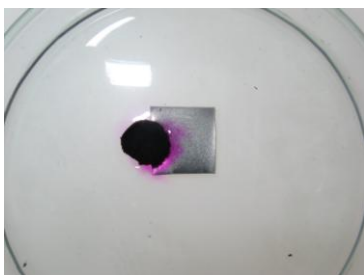
開始直後



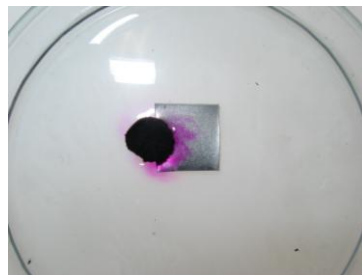
5 分後



10 分後

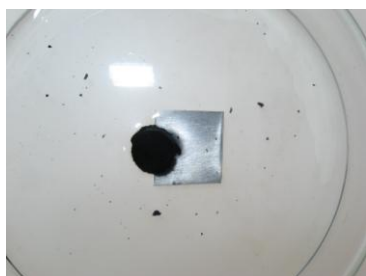


15 分後

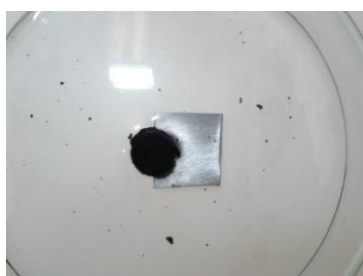


20 分後

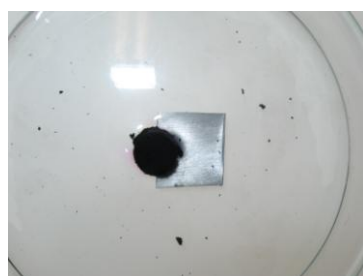
写真 7-5: Zn 板—活性炭での酸化還元反応



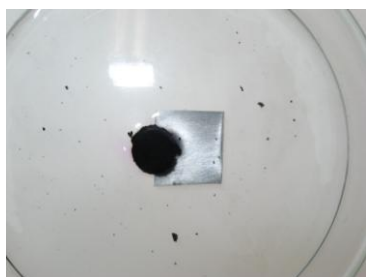
開始直後



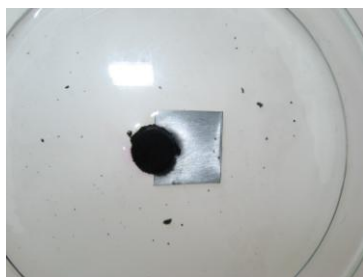
5 分後



10 分後

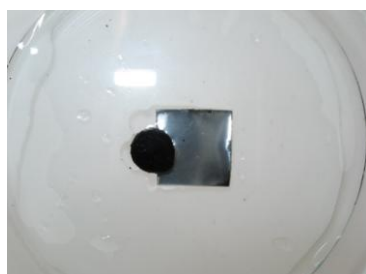


15 分後

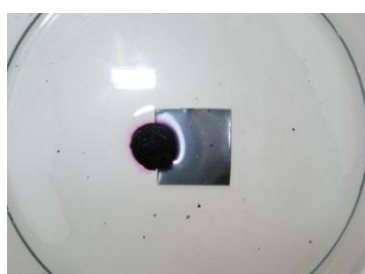


20 分後

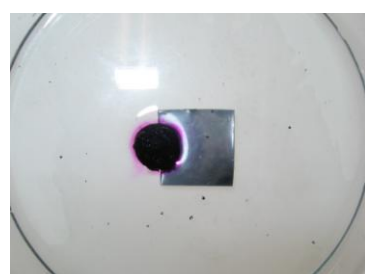
写真 7-6: Al 板—活性炭での酸化還元反応



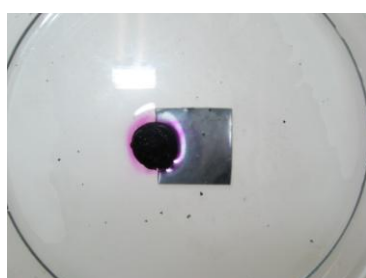
開始直後



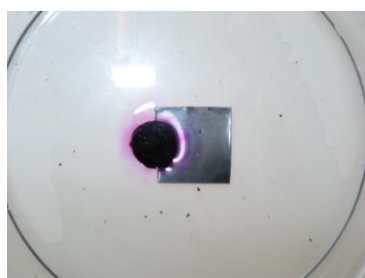
5 分後



10 分後



15 分後



20 分後

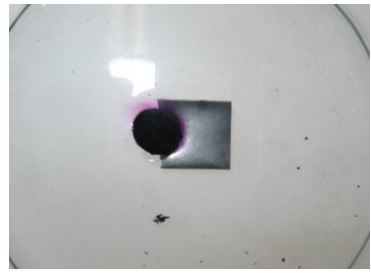
写真 7-7: Sn 板—活性炭の酸化還元反応



開始直後



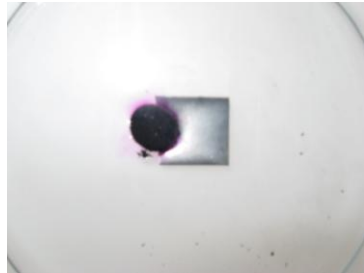
5 分後



10 分後



15 分後



20 分後

写真 7-8: Ni 板—活性炭での酸化還元反応