

電気分解及び電池教材の提案とその指導

山 田 洋 一
坪 上 文 彬

宇都宮大学教育学部紀要
第65号 第2部 別刷
平成27年(2015)3月

The Investigation of Teaching Materials and Substance about Electrolysis and Electric Cell

YAMADA Yoichi, TUBOUE Fumiaki

電気分解及び電池教材の提案とその指導

The Investigation of Teaching Materials and Substance about Electrolysis and Electric Cell

山田 洋一[†], 坪上 文彬[‡]
YAMADA Yoichi, TUBOUE Fumiaki

Teaching materials for science education of junior high school students, such as containing the electrolysis of cupric chloride and the Voltaic cell and pile, are investigated. Four small scale experimental contents and methods for electrolysis of cupric chloride are presented. The new perspective on this investigation is that, the advantage of downsizing electrolytic cells (small beaker or plastic case), electrodes (refill lead), and power sources (source adapter of electricity). These information and technologies will assist not only the effective teachings of science education, but also the environmentally friendly chemical experiment.

キーワード：中学校理科実験、塩化銅、電気分解、マイクロスケール実験、電池

1. はじめに

今般の国立大学ミッション再定義（教員養成）では、多くの国立大学教員養成系学部の公約の一つに「理数教育の強化・充実をはかること」が宣言されている。その流れの中で、我々も現代的観点に立った理科教育用実験教材の見直しを行っている。

現在、中学校3年理科において「イオン」の学習が指導要領に盛り込まれており、電気分解を学んだ後に、化学エネルギーを電気エネルギーに変える装置としての化学電池を学習する。しかし、原子やイオンは目に見えないものであるから、ただ知識として身につけるだけでは深い理解とその定着が困難である。理科の授業では実験が重要視されるが、この領域では特に、少人数構成で1人1人が能動的に参加できる簡便な実験が必要であると考ええる。

また、平成21年の高等学校理科学習指導要領解説では、理科の実験を行う際の「目的意識をもって観察・実験などを行い、科学的に探求する能力と態度を育てること」の必要性に関連して、「思考力や判断力、表現力を育成する学習指導」について配慮すべきであるとし、具体的な実験方法については、「マイクロスケール実験など、実験に使用する薬品の量をできるだけ少なくする工夫」についても言及している。

そこで本研究では、中学校2、3年の理科で扱われる塩化銅の電気分解実験について、マイクロスケール実験の考え方^[1, 2]を取り入れた反応スケールの小規模化の教育的効果を検討した。

合わせて、最も初期に開発された化学電池であるボルタ電池や、その前身であるボルタの電堆のつくりと背景、またその授業利用について調査を行った。

[†] 宇都宮大学 教育学部（連絡先：yamadayo@cc.utsunomiya-u.ac.jp 山田洋一）

[‡] 宇都宮市立宮の原中学校（現在）

2. 塩化銅の電気分解

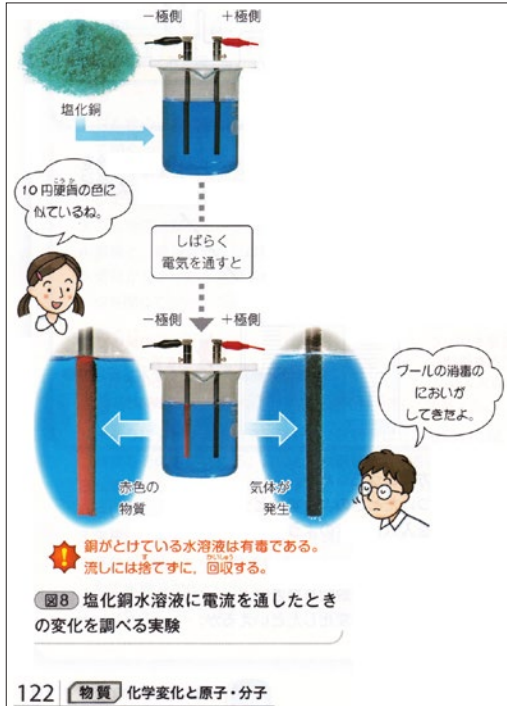


Figure 1 中学校2年用の理科教科書の例

これは銅イオンの存在によるものであり、電気分解を続けると銅イオンの数が減少することから、溶液の色が薄くなっていくことが観察される。

従来の電気分解実験 (Figure 1)^[3]では、一般に電流と電圧が制御できる電源装置と接続した炭素棒電極用いて、2~300mLのビーカー中で行われていた。また、一部ではシャープペンシルの芯 (以下、シャープ芯と略す) を使う事例 (Figure 2)^[4]も紹介されていた。

マイクロスケール実験は、従来の1/5~1/10のスケールで行われる実験であり、試薬の使用量と有害物や廃棄物の発生量を減らし、環境を保護する観点から提案されたものである^[1, 2]。近年、教育現場での実践が積み重ねられるにつれ、この方法の利点として、これまでグループで行っていた実験を1人や2人で行えるようになることから、児童・生徒の体験的な学習の助けになるという副次的側面が注目を浴びている^[5]。

電気分解装置の構成要素としては、電解槽、電極、及び電源装置が主なものである (Table 1)^[6]。

電気分解とは、電気分解槽 (以下、電解槽と略す) の中で電解質塩類 (熔融塩) もしくはその水溶液に電圧をかけることにより、両極で酸化還元反応を起こして化学的な分解を行うことである。電源の正極 (+極) につながれた電解槽の陽極では、電子を失いやすい物質の酸化反応が起こり、負極 (-極) につながれた陰極では、最も電子を受け入れやすい物質の還元反応が起こる。例えば、炭素電極を備えた電解槽で、イオン化傾向の小さい金属のイオンとハロゲン化物イオンが溶解する水溶液に通電すると、陽極ではハロゲンが単体となって現れ、陰極では金属 (単体) が析出する。炭酸ナトリウム水溶液のように電子のやりとりをしやすいイオンが無い場合には、水が分解し、それぞれ酸素と水素が発生する。

塩化銅水溶液を電気分解すると、典型例のように陽極ではハロゲンである塩素ガスが発生し、陰極ではイオン化傾向の小さい銅が析出する。10%塩化銅水溶液は薄い青色 (水色) をしているが、

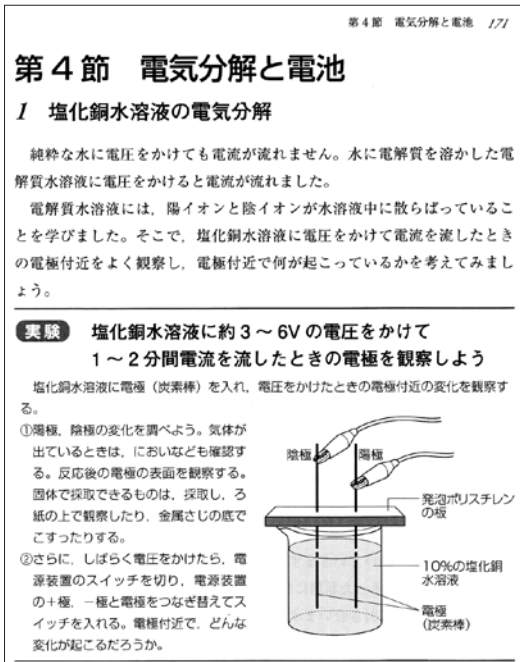


Figure 2 シャープペンシル芯を使う事例

【電解槽】小ビーカー、プラスチック容器（丸形、角形）、セルプレート、V字形に曲げたガラス管の4種類の容器について検討を行った。パケットテスト容器を用いた報告もある^[7]。

【電極】電極用炭素棒の他、直径2mm×長さ130mmの三菱鉛筆(株)ユニホルダー替芯(製図用)、各種シャープ芯(直径1.3mm、0.9mm、0.5mm)などが利用可能である。今回は三菱鉛筆ユニホルダー替芯（以下、鉛筆芯と略す）、及びコクヨS&T（株）キャンパスシャープ替芯（直径1.3mm）で検討を行った。芯の硬さ（色の濃さ）は、いずれも「B」のものを用いた。

【電源装置】電流及び電圧が制御できる学校用電源装置の他、パソコン（以下、PCと略す）用電源アダプタ（電圧を下げるため、可変抵抗器を併用する）、PC周辺機器用ACアダプタ（出力電圧5～9V程度のもの）、USB用電源アダプタが利用できる。今回はPC用電源アダプタ（出力18V、3.3A）、PC周辺機器用電源ACアダプタ（出力7.5V、700mA）及び、USB用電源アダプタ（出力5V、1000mA）を用いて検討した。

Table 1 電気分解装置の構成要素

スケール	電解槽	電極	電源装置
大	ビーカー	炭素棒	直流電源装置
	200～300 mL	(学校教材用)	(学校教材用)
	小ビーカー	鉛筆芯	PC用電源アダプタ
	20～30 mL	直径2 mm	18～19 V, 3.3 A 及び可変抵抗器
	プラスチック容器	シャープ芯	PC周辺機器用
	丸形・角形	直径1.3 mm	電源アダプタ
	セルプレート	シャープ芯	7.5 V, 500-1000 mA
	パケットテスト容器	直径0.9 mm	(その他各種)
小	ガラス管	シャープ芯	USB用電源アダプタ
	内径6 mm	直径0.5 mm	5 V, 1000 mA

2-1 小ビーカー中での実験

まず始めに、電解槽として小ビーカー（30mL）を用いて電極、電源装置等の検討を行った。

陽極及び陰極は、Figure 3に示すように直径2mm長さ130mmの鉛筆芯を半分に折り、互いに接触しないようにスペーサーとビニールテープで固定して用いた。小ビーカー（30mL）に濃度10%の塩化銅水溶液を入れ、7.5Vの電源アダプタからの配線を取り付けた電極をさし入れる。Figure

3では左に正極（+）の、右に負極（-）の配線がそれぞれ巻き付けられている。教科書では、Figures 1 及び 2 のように電極と配線との接続に（ミノムシ型）クリップが用いられているが、Figure 3 のように電極に配線を巻き付けただけでも十分であった。電源アダプタを100Vコンセントに差し込むと、すぐに陽極（左）から泡の発生が見られ、電気分解が始まったことがはっきりとわかった。塩素が発生するので換気に留意しつつ、銅が十分に析出するまで1～数分間、電流を流す。通電が終わったら、電源アダプタをコンセントからはずし、電極を取り出して、金属銅でメッキされたような状態になった陰極（右）の表面を薬さじでこすり、削りとった粉末を濾紙上に集めて、薬さじで濾紙にこすりつけ、銅の金属光沢を確認する。

今回は中学校向け教材として考えているので、定量はせず、ここまでの手順をスタンダードとして、小ビーカー以外の他の容器においても、同様に試行錯誤することにした。

この方法では、電流を流し始めるとすぐに陽極での塩素の発生と、陰極での銅の析出が確認できた。電流を流し始めて1～数分間ほどで、見かけ上、銅の析出量が増えなくなったので分解をやめた。

従来の2～300mLのビーカーを用いる塩化銅の電気分解実験と比較すると、今回のスケールはその1/10ほどである。スケールは小さいが、塩素の発生・銅の析出ともに確認することができた。

鉛筆芯は強度的にもしっかりしており、薬さじで削り取る作業は問題なく、また、銅の析出量も教科書の炭素棒電極よりも少なくはなるが、金属光沢を観察するには十分であった。

一般的な直径0.5mmのシャープ芯では析出量が少なく、また折れやすいために、市販の芯の中でより太いものを探したところ、1.3mm、0.9mmのものが比較的容易に入手可能であることが分かった。そこで、より小さなプラスチック容器を用いた実験では、1.3mmの芯についても検討することにした（次節）。

電源装置については、PC用電源アダプタ（18V、3.3A）でも実験を行った。18V電源を直接つないだところ、10秒ほどで多くの金属銅が得られるものの、発熱が大変激しかった。市販の芯は、

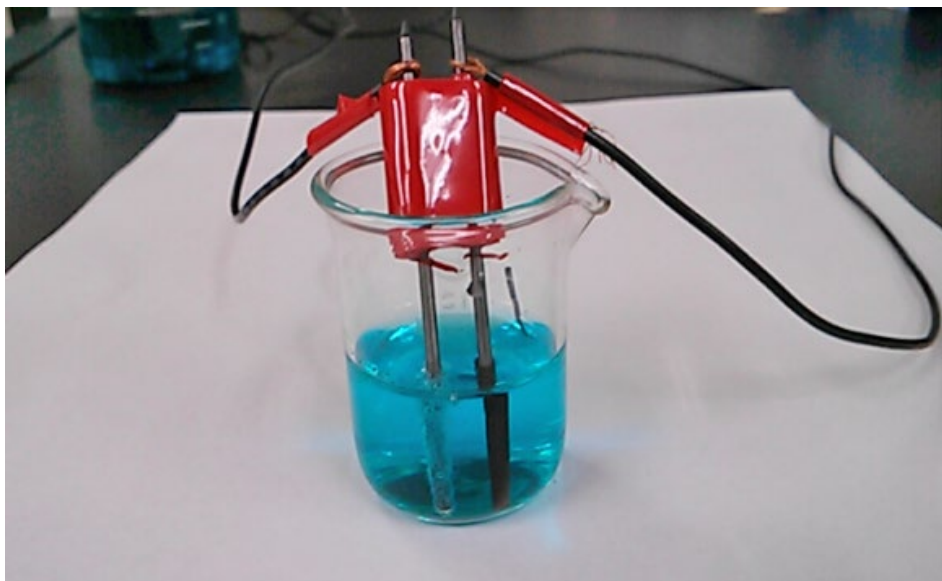


Figure 3 小ビーカー中での塩化銅電気分解の様子



Figure 4 陰極（右）に析出した銅（一部、濾紙上に削り取った）

炭素（グラファイト）以外にバインダーとして有機化合物が含まれている。この有機成分が熱で反応し、発煙が起こってしまうと考えられる。電圧18V以上では、実験がごく短時間で終了するのは利点であるが、安全上の問題から、高い電圧をそのまま電源に使うべきではなく、適当な抵抗（可変抵抗器が使いやすい）を直列につないで、7Vくらいに電圧を下げるのが良いであろう。

塩化銅水溶液は、濃度10%、20%、30%のものを試した。濃度が大きければ、そのぶん析出量も増加すると予想したが、短時間ではどの濃度でも見かけ上の差異はほとんど見られなかった。塩化銅水溶液は濃度が小さいと水色で、濃度が大きいと暗青色となる。色が濃いとむしろ反応が見づらくなってしまうので、濃度10%程度のものを用いるのが適当であると結論づけた。

従来の2~300mLビーカー中での実験に比して、小ビーカーを反応槽とする実験方法の利点としては、必要な試薬量と有害性のある銅廃液の量が少ないこと、短時間で結果が出ること、少人数で行えることが挙げられる。また、導線をつなぎかえることが簡単なため、配線の+-を反対にすると起こる変化が観察しやすい。すなわち、最初に陰極（-）で析出していた銅は、配線をつなぎかえることで、陽極（+）が金属銅でメッキされたような状態から通電を始めるので、表面の金属銅が再び銅イオンとなって見えなくなり、全て溶け出すと、やがて塩素が発生する。つなぎ替えた後の陰極（-）となる炭素棒では、ただちに銅の析出が見られる。このように正反応と逆反応の過程が繰り返し見られることは、生徒の興味を大いに引きつけるであろう。

注意点としては、電源にスイッチが無いので、電気分解の開始・終了の際には電源を抜き差ししなければならぬことである。今回主に用いた電源アダプタ（7.5V）では、導線部分や電極同士が接触してショートしても大きな問題はなかったが、安全に対しては十分配慮する必要がある。

このスケールの実験であれば、中学生であっても2人、もしくは3人で実験することにより、反応を間近で見ながら、安全に実験ができると考えられる。

2-2 プラスチック容器中での実験

次に、電解槽を丸形プラスチック容器(40mL)及び角形プラスチック容器(20mL)に換え、実験を行った。

まず、丸形プラスチック容器(40mL)を電解槽としたときの装置をFigure 5に示す。前節で用いた電極(ビニールテープを巻いた鉛筆芯)を図のように水溶液に浸し、電流を流すと、同様に塩素の発生と銅の析出が確認できた。気体の発生量と銅の析出量にも差異は見られなかった。

この容器では、塩化銅水溶液の使用量は小ビーカーに比べて多いが、中学校現場においても容器の数が確保しやすいことが利点である。また、容器の容積に比べて底が浅いため、実験経過を上から観察しやすいことも利点である。

次に、角形プラスチック容器(20mL)を電解槽としたときの装置をFigures 6、7に示す。角形容器の特徴として、陰・陽の電極を平行に、丸形容器よりも離して配置できる。奥行きは8mm程度なので、この場合には図のように正面からの観察に適することが見て取れる。

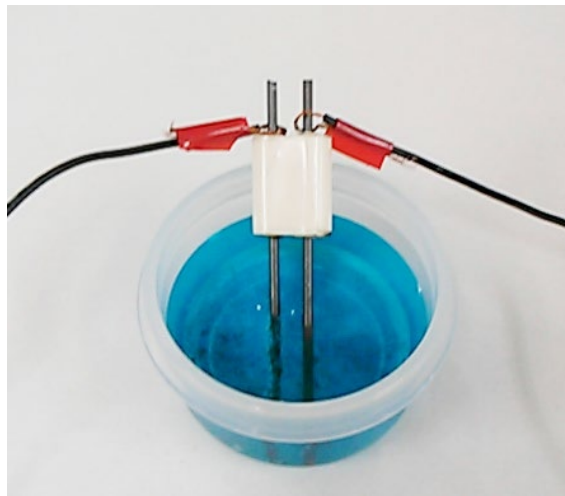


Figure 5 プラスチック容器中での電気分解

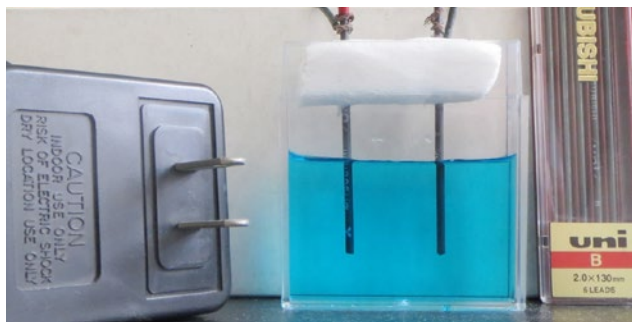


Figure 6 角形プラスチック容器中での電気分解 1

Figure 6では、電源装置と炭素電極はこれまでと同じものを用いているが、横幅を広くとれるので、電極の保持には荷物の梱包時に詰められている発泡剤を利用した。

Figure 7は同じ電解槽を用いて、電極と電源装置のスケールをより小さくした例である。すなわち、炭素電極には直径1.3mmのシャープ芯を、電源装置にはUSB用電源装置と小加工したUSBケーブル^[7]を、それぞれ組み込んだ作例である。USBケーブルの外側の被覆を剥くと赤、黒、緑、白色の4本の電線が見えるが、そのうち赤(+)と黒(-)が電源用なので先端30mmほどビニール被覆を取り、他の2本(データ伝送用)を切断して用いる(Figure 8)。

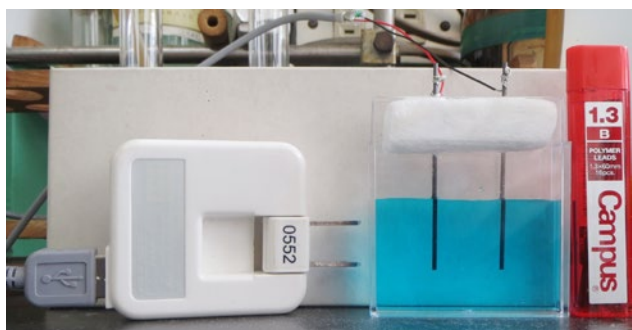


Figure 7 角形プラスチック容器中での電気分解 2

結果をそれぞれ、Figure 9と10に示すが、どちらも容器の奥行きが短い

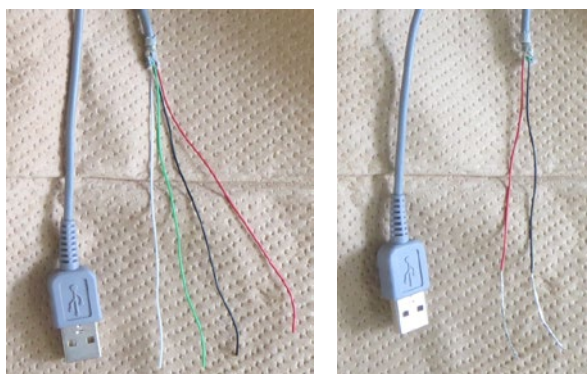


Figure 8 USBケーブルの小加工(赤(+))と黒(-)の先端を30mmほど剥く)



Figure 9 鉛筆芯電極を用いた場合



Figure 10 直径1.3 mmのシャープ芯を用いた場合

で横方向からの観察に適している。鉛筆芯（直径2 mm×長さ130mm）を半分に折った電極と、太いシャープ芯（直径1.3mm×長さ60mm）との視認性や操作性の差は大きくはなかった。なお、鉛筆芯は6本入り1ケース（電解槽6組分）が216円、1.3mmのシャープ芯は16本入り1ケース（電解槽8組分）が172円であり、写真の電解槽1組あたり、それぞれ36円と21.5円となる。鉛筆芯は製図用なので割高であるが、電極表面に付着した金属銅を掻き取る操作を行う場合には、より太い鉛筆芯の方が良いように思われる。

2-3 セルプレート中での実験

さらに、容器を24孔セルプレート^[8]に換えて実験を行った。Figure 11に示すようにセルプレートも円筒形容器なので、小ビーカーと同様の電極で実験を行うと、塩素の発生、銅の析出ともに観察することができた。塩素の発生量や銅の析出量は、小ビーカーや円形プラスチック容器での実験との違いは見られず、どちらも確認することができた。用いたセルプレートは横6列×縦4段のものであるので、その最前面の穴にて実験を行った。セルプレートは底が浅いため、電極対は少し後ろへ倒す形で立てかける必要があった。この場合も角形プラスチック容器同様、前面から結果が見やすいことが特徴であった。

これまで検討した電解槽の中で必要な水溶液量が最も少なく、数mL程度ですむことが利点である。しかし、溶液が少ないことによる不利な点もある。鉛筆芯を用いた塩化銅電気分解実験では、分解が進むにつれて、溶液が少しずつ黒く汚れていってしまう。これは芯が純粋な炭素でないため

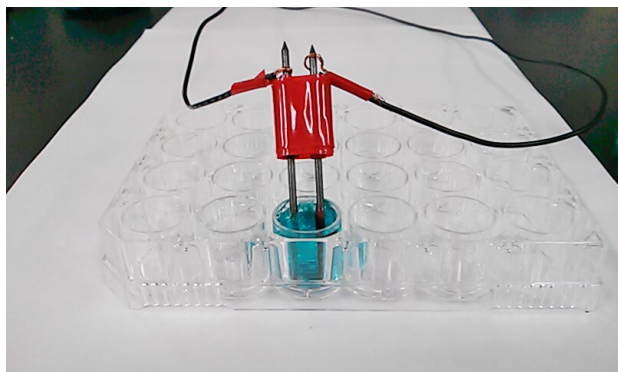


Figure 11 セルプレート中での電気分解

様に設定したが、塩素発生は確認されるものの少量であり、銅の析出は芯の表面にわずかに付着する程度だった。芯の先にはかたまりとして銅が析出するが、濾紙に集めて金属光沢を確認することは難しかった。この原因として、ガラス管の形状から陽極と陰極の間の経路が狭く、極間に距離ができてしまうことが考えられる。芯の先に金属銅の析出が集中したのも、そのためであると考えられる。

必要な塩化銅水溶液の量は最も少なく、その点ではマイクロスケール実験として適しているが、銅の析出が確認しにくいことが難点である。また、その水溶液の少なさから、2-3のセルプレートの場合と同様に液の汚れも目立ってしまっていた。



Figure 12 V字形ガラス管中での電気分解

に起こると考えられるが、溶液量が少ないと、相対的に汚れが目立ってしまう。

この点は見やすさに影響するので、注意が必要である。

2-4 V字形ガラス管中での実験

最後に、電解槽容器をガラス管に換えて実験を行った。ガラス管は約10cmのものをV字に曲げて、塩化銅水溶液をスポイトで入れた後に、その両端に鉛筆芯を浸して電流を流した。Figure 12に示すようにガラス管はスタンドで固定して実験を行った。条件は他の実験方法と同

3. 電気分解教材についての考察

以上述べてきた実験2-1~2-4の方法を比較すると、電解槽として扱いやすいのは小ビーカーとプラスチック容器による実験である。小ビーカーは結果が良好なだけでなく、ガラス製であるために安定しやすいという利点もある。しかし前述のように、中学校現場において小ビーカーの数を確保できるかが懸念される点である。

一方、丸形プラスチック容器は数量の準備が容易であることが小ビーカーよりも優れている。容器が軽いために容器が動きやすい点には注意が必要だが、容器の底に両面でテープを貼ることでより解決することができる。角形プラスチック容器は視認性はとても良いが、やはり数を揃えられるかどうか懸念材料である。

セルプレート容器による方法は、水溶液の使用量が少ないという点で優れている。また、今回の実験では塩化銅の電気分解のみを行ったが、数種類の電解質溶液を電気分解する際には、セルプレートは多くの穴があり複数の電気分解を比較できるので、他との違いがわかりやすいため、実験

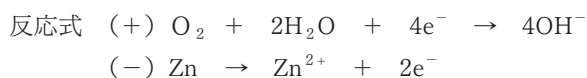
内容によっては十分採用に足る方法である。

V字管による方法は、セルプレートと同様に水溶液の量が少ないことが利点である。スタンドに固定して側面から観察することにより、経過も見やすい。だが、塩素発生量・銅の析出量が十分に得られないことから、現状の方法では実践は困難であると考えられる。

4. ボルタの電堆と電池

現在中学校では、良く知られているボルタ電池、もしくは水溶液の代わりに果物を用いたボルタ型の電池を化学電池の導入に使うのが一般的である。ボルタ電池の長所はつくりが簡単なことであり、亜鉛板、銅板、希硫酸で作成できる。

ボルタの電池の前身は、ボルタが開発したボルタの電堆（でんたい）である。ボルタの電堆は、中学校教科書ではコラム中に図のみを紹介したものがあつた（Figure 13）^[9]。ボルタ電池との違いは、希硫酸の代わりに食塩水をしみこませた紙が挟んである点である。この違いにより、正極での反応が異なっている。



ボルタの電堆では電解質水溶液が食塩水であるため、水素イオンが十分に存在するわけではなく、正極で水と空気中の酸素が反応する。この反応は空気電池として知られるものである。

ボルタの電堆ははじめに生まれた電池であり、電解質が食塩という身近な物質である。それにも関わらず中学校において教材として多用されないのは、空気電池の理解が難しいからではないだろうか。

ボルタ電池は少ない器具で電流を得られるという点で優れているため、電池導入に正しく活用して取り入れたい教材である。そのためには、目的意識や全体の見通しを持って実験を行う必要があり、モデル図や演示実験も適宜実施することが望ましいと考えられる。モデル図であれば反応の大まかな流れを説明した後に、実際に起こる現象について説明を付加することができる。

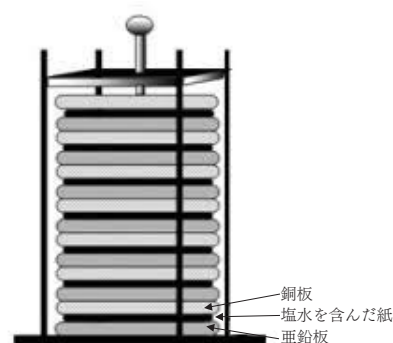


Figure 13 ボルタの電堆(説明図)

5. 最後に

今回の研究により20~30mLの小ビーカー、プラスチック容器、セルプレート及びV字形のガラス管中での塩化銅電気分解実験が可能であることがわかった。ガラス管中での実験を除きそれぞれの方法に利点と難点があるため、実験を行う環境や授業目的に応じて使い分けることができる。適切に使用すれば、原子・イオン範囲を扱うにあたって、より活動的な実験を行うことができ、体験的な学習につながると考えられる。また、マイクロスケール実験は準備が簡単で廃液も少ししか出ないので、他の電気分解の実験も学ぶことで陽極・陰極で起こる反応の一貫性に気づかせることができるのではないだろうか。どの電気分解においても一定のルールに従って電子のやりとりが起こることへの理解を深めることで、正しい知識を獲得することができる。

ボルタ電池は説明の難しい面もあるが、工夫をすれば中学校においても扱うことができる。授業

の進度に合わせて、適切な説明を心がけて使用するべき教材である。電気分解と電池の単元は生徒にとって難しい範囲ではあるが、電池は現代の生活に欠かせないものであり、その仕組みに対して関心を持たせるためのいっそうの改善が望まれる。

本研究は、平成26年度科学研究費補助金「基盤研究（C）」課題番号26350224により経費支援を受けて実施した。

参考文献及び注解

- [1] 荻野和子：スモールスケール化学実験のすすめ－学園におけるグリーンケミストリー－，化学と教育，46，516－517（1998）
- [2] Paul T. Anastas, John C. Warner，科学技術戦略推進機構訳編，渡辺正，北島昌夫訳：グリーンケミストリー，日本化学会（1999）
- [3] 中学校検定教科書，啓林館，サイエンス2（中学校2年理科），p.122（2014）
同，サイエンス3（中学校3年理科），p. 80（2014）
- [4] 左巻健男編著：現代人の中学理科－新しい科学の教科書－，例えば「化学編（第2版）」では p. 171（2012）
- [5] 佐藤美子：マイクロスケール実験のすすめ 第1回－水溶液の性質－，季刊 理科の探検（RikaTan），2014春号（04月号，通巻10号），pp. 44-45（2014）
- [6] 例えば，教材会社の販売する「塩化銅の電気分解」マイクロスケール実験セットを参照
http://www.rika.com/product/prod_detail1.php?catalog_no=F35-7807（ナリカ，2014/10）
<http://www.kenis.co.jp/onlineshop/2012/05/1126710.html>（ケニス，2014/10）
- [7] 佐藤美子：マイクロスケール実験のすすめ 第2回－電気分解の実験－，季刊 理科の探検（RikaTan），2014夏号（07月号，通巻11号），pp. 44-45（2014）
- [8] 例えば，理化学機器を扱う会社では以下の製品名で扱う
IWAKI 組織培養用マイクロプレート24孔，平底，蓋付，#3820-024 単価540円
同社 浮遊培養用マイクロプレート24孔，平底，蓋付，#1820-024 単価450円
http://san-web.co-sansyo.co.jp/SanOutWeb/result/n_result_30000_02.html（三商，2014/10）
- [9] 中学校検定教科書，啓林館 サイエンス3（中学校3年理科），p. 92 コラム（2014）