

電池教材に関する一考察

ーボルタ電池の問題点を中心にー

おかひろあき
岡 博昭

抄録：新しい中学校理科学習指導要領で、イオンが取り扱われる。当然、電池のしくみについてもイオンのモデルを使うことになる。中学校理科では、従来ボルタ電池が主に使われてきた。しかし、高等学校化学の酸化還元の箇所では、ほとんどがダニエル電池からはじめている。これは、ボルタ電池の従来の説明には、多くの問題点が含まれているからである。そこで、中学校理科に於いて、ボルタ電池を採用しない電池の学習について提案したい。

キーワード：理科教育、化学教育、電池、ボルタ電池、電気分解、銅と塩素による電池

I はじめに

平成20年7月に中学校学習指導要領の解説が発表され、学習指導要領は、平成21年4月1日から移行措置として数学、理科等を中心に内容を前倒しして実施するとともに、平成24年4月1日から全面実施することになっている。

中学校理科化学分野において、もっとも大きく変更されたのは、「(6) 化学変化とイオン」である。

「(6) 化学変化とイオン 化学変化についての観察、実験を通して、水溶液の電気伝導性や中和反応について理解させるとともに、これらの事物・現象をイオンのモデルと関連付けてみる見方や考え方を養う。」

ア 水溶液とイオン

(ア) 水溶液の電気伝導性

水溶液に電流を流す実験を行い、水溶液には電流が流れるものと流れないものがあることを見いだすこと。

(イ) 原子の成り立ちとイオン

電気分解の実験を行い、電極に物質が生成することからイオンの存在を知ること。また、イオンの生成が原子の成り立ちに関係することを知ること。

(ウ) 化学変化と電池

電解質水溶液と2種類の金属などを用いた実験を行い、電流が取り出せることを見いだすとともに、化学エネルギーが電気エネルギーに変換されていることを知ること。

(内容の取扱い)

ア アの(イ)の「原子の成り立ち」については、原子が電子と原子核からできていることを扱うこと。その際、原子核が陽子と中性子でできていることにも触れること。また、「イオン」については、イオン式で表されることにも触れること。

イ アの(ウ)の「電池」については、電極で起こる反応を中心に扱うこと。また、日常生活や

社会で利用されている代表的な電池にも触れること。

イオンが復活し、かつ電池について電極で起こる反応を中心に扱うとは、当然イオンのモデルを用いて説明するという意味であろう。しかし、電池の中にはイオンのモデルで正確な説明ができないもの、もしくは正確に説明できるが中学生には難しいと考えられているものなどがある。

本研究では、それらの問題点を明らかにして、電池教材の取り扱いについて考えてみたい。

II ボルタ電池の問題点

中学校理科では、電池が教材としてよく使われている。現行の指導要領では、イオンを扱わないにも関わらず、エネルギー変換の装置として電池が使われている。ボルタ電池の場合、銅板から水素が発生するため、化学変化を確認しやすい。これを使って、化学エネルギーが電気エネルギーに変換されていることを示そうとしている。

しかし、ボルタ電池にはいろいろな問題点があることは以前から指摘されてきた。教科書会社に寄せられる質問の一つは、どうして銅板だけでなく亜鉛板からも水素が発生するのかという内容である。この亜鉛板からの水素の発生は、今までの教科書の説明では矛盾する現象である。

ボルタ電池の問題点について、いくつかの論文を紹介する。

1. 坪村氏の指摘

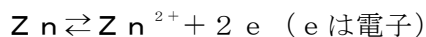
坪村宏氏は、次のように指摘している。

これまでの高校教科書では、電池の導入部分ではボルタ電池からはじめているものが多い。しかし従来の記述にはいくつかの問題点がある。典型的な記述を要約すると次のようになる。

「ボルタ電池の起電力は約1.1Vである。電球などに放電させると、電流はすぐ弱くなり、電圧も低下する。これはひとつには、銅電極の表面が水素の膜で覆われ、電流が妨げられるからであり、また電極表面で一部が水素イオンに戻る逆反応が起こるからである。この現象を電池の分極という。分極を防ぐには過酸化水素や二クロム酸カリウム水溶液などを加える。すると発生した水素が酸化されて水になるから起電力は低下しない。このような酸化剤を減極剤という。」

この記述は、ほとんどすべてが間違いの連続とあってよい。ボルタ電池の中では、多くの人が思っているより、ずっと複雑なことが起こっているのだ。それについて述べるまえに、まずボルタ電池の仕組みを実際より単純化して、その起電力をできるだけ正確に説明してみよう。

ボルタ電池の機構としては、まず、亜鉛極では金属亜鉛が液に溶けて、亜鉛イオンになる。



このため、電子が電極に取り残され、これが外部回路に流れ出す。すなわち負極となる。銅極では液中の水素イオンが電子をもらって水素気体に還元され、正極となる。



はじめ、液の中には Zn^{2+} イオンや H_2 はほとんど存在しないから反応は一方向的に起こる。そして電子は亜鉛極から銅極へ流れる。しかし反応とともに亜鉛極のまわりには Zn^{2+} が増えていき、銅極のまわりには気体水素が生じる。これらはおのおの逆反応を起こし、逆の電子の流れを生じる。それで、電流は正反応と逆反応の速度の差として表れる。

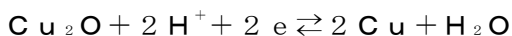
外部回路が開いているときは電流は流れない。そのとき、両極での反応は、正反応と逆反応が平衡の状態となっている。一般に化学反応では平衡状態は物質系の化学ポテンシャルが反応前後において変化しなくなったときに達成される。電極反応では電子のやり取りによって電極電位が生じ、これが反応を押しとどめる効果をおよぼす。平衡状態では、両電極上の反応における化学ポテンシャルの変化量と電極電位差が及ぼす静電的な効果とが均衡した状態となっており、両極の間の電位差は、前者をファラデー定数と反応によって動く電子の数との積で割ったものになる。両極の間の電位差を電子電位計などの内部抵抗のきわめて大きい計器で測るとほぼそのとおりの値が得られるはずである。しかし、内部抵抗の小さい通常の電圧計などで測ると、大なり小なり電流が流れるので、計測される電圧は理論的な値よりずっと小さくなる。

液中の Zn^{2+} イオンと H^+ の濃度がともに 1 mol/L になり、銅電極の周りの気体水素の圧力が 1 atm のとき、電極と液のあいだの電位差（単位電位）は近似的にいわゆる標準電極電位となり、一定化する。電池の解放起電力はその差となる。ちなみに上の両反応では標準電極電位はそれぞれ -0.76 V と 0 V （vs NHE，すなわち標準水素電極に対して）であり、したがって、平衡状態では 0.76 V の起電力となるはずである。

最初、液中の Zn^{2+} イオンの濃度は 1 mol/L より低いから、電池の起電力は標準電極電位の差、 0.76 V より大きくなる。銅極の周りの H^+ の濃度も 1 mol/L より高いから、やはり電池の起電力は大きくなる。また、銅極の周りの気体水素の圧力もほとんどゼロだから起電力は大きくなる。要するに、電池の反応が起こりやすい条件にすると起電力は大きくなり、起こりにくい条件にすると起電力は小さくなる。

以上が一般的な電池の一通りの理論的説明である。ボルタ電池の起電力がはじめ大きく、反応に伴って弱くなるのはこれで一応納得できる。すなわち、この説明は上に引用した教科書の説明よりずっと正しい。

しかし、電極表面というのは限りなく複雑なものであり、その起電力は、往々にして、理論通りにはならない。ボルタ電池の場合、もっと複雑な要素がある。まず、一般に銅電極の表面は酸化銅で覆われており、反応は、非常に複雑だが、一例を挙げると次のようなものを含んでいる。



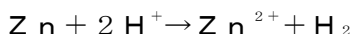
酸化物によるこれらの反応は電極電位を正の方向に押し上げる。

（後に紹介する平沢氏は、次のように指摘している。酸化物が酸にとけて、電極の表面に銅イオンの濃度の高い領域ができる。したがって、ダニエル電池に近い電池が形成されるため高い電圧が得られる。）

ボルタ電池が、最初 1.1 V もの起電力を示すのは主にこのためと考えられる。酸化膜がなくなると、当然起電力は低下する。水素ガスを覆うため電流が妨げられる効果は主なもので

はない。少なくとも解放起電力はこれと関係しない。

次に、これは実際にボルタ電池を作ってみた人なら誰でも気をつくことだが、金属亜鉛を硫酸、塩酸などの中につけると、激しく水素が発生する。銅電極を入れ、それを亜鉛極につないで、ボルタ電池を動かす状態にしたとき、銅から水素が出始めるが、それでも亜鉛から出る発泡はあまり変わらない。これは亜鉛と水素イオンが反応し、水素が発生する反応



が起きているのであるが、この発泡について生徒に聞かれたら、またいろいろと説明しなければならない。ある高校の先生は、この発泡をおさえるためにあらかじめ（生徒には内緒で）、亜鉛の表面を水銀メッキしておくといわれたが、これではごまかしをしていることになり、あまり正統的な教育とはいえない。

こうして、ボルタ電池の起電力（出力）が弱くなる理由は説明されるが、それなら、0.76V程度の出力は長時間保持されるはずではないか、と質問される方があろう。この理由を説明する。標準電極電位というのは、平衡状態、つまり開放状態、で示すべき極と極の間の電位差であって、電流が流れている状態での電位差はこれと異なる。この差を過電圧という。これを定量的に説明するのは時間を取りすぎるのでここでは割愛し、かわりに感覚的な説明をすると、過電圧というものは、電池の内部に、電流を流すことに対する広い意味での抵抗があるために生じるものと考えることができる。これは電気学での電気抵抗とはちがいで、反応に対する抵抗も含むが、電流とともに大きくなる点では一致する。大きな電流を流そうとするほど、起電力は低下する。したがってボルタ電池に、電球やモーターなどをつなぐと、これらを動かせるために大きな電流が流れようとしても、起電力が小さくなってしまい、結局仕事にならないことになるのだ。普通の直流電圧計をつなぐだけでも、起電力はずっと下がることがある。

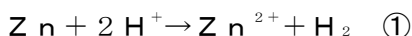
2. 横山氏と延与氏の指摘

横山隆允氏と延与三知夫氏は、次のように指摘している。

さて、現在使用されている化学の教科書約10種類について電池の項をみると、それらのほとんどがボルタ電池を電池の原型としてはじめにとりあげている。それらの記述には多少の違いがあるが全体として以下に述べるように、(A)ボルタ電池の説明それ自体は正しいか、(B)教材として適切か、という二つの点で問題があると思われる。

(A-i) ボルタ電池の原動力は何か？

多くの教科書ではZnとCuのイオン化傾向の違いがボルタ電池の原動力であるように書かれている。しかし、この場合実際におこる全反応は



であるから、(ZnとCuではなく) Znと水素のイオン化傾向の差が起電力を与える原因になっていることをまず明確にしなければならない。この際Cuが酸にとけないことをいうためにCuのイオン化傾向に言及する必要はあるにしても、ZnとCu両者のイオン化傾向の違いは第一義的ではない。そのことはもしCuの代わりにそれよりも更にイオン化傾向が小さいHgを用いたなら、電池の性能が更によくなるどころか全く電池として作動しないことから明らかである。ZnとCuのイオン化傾向の違いを強調しすぎては、

むしろ現象の本質を見失わせることになるであろう。

(B-i) 上述のようにボルタ電池は不可逆的であり、電流をとらなくても反応①は（電流をとった場合よりおそいが）進行する。もちろん実用電池とはなり得ないし第一に化学電池としての条件を満たしていない。

(A-ii) 水素発生はなぜCu表面でおこるか？

どの教科書でも、「Znの方がCuよりイオン化傾向が大きいのでZnが多くとけだし、残された電子は導線を通してCuに移動しそこで溶液中のH⁺と反応してそこで水素を生成する」という意味の説明をしているだけで、なぜ水素発生的大部分がCu上でおこるかという理由は示されていない（Zn上では水素が発生しないように述べている教科書が多いが、実はZn上でも発生する）。

それは、ZnとCuのイオン化傾向の差とは無関係に、単に水素発生反応



がZn上よりCu上でおこりやすいからである。

（東京学芸大学の鎌田氏は、次のように指摘している。特殊な加工をしない限り亜鉛板上での水素の発生量が多いのが普通である。）

すなわち金属によって反応②を促進するはたらき（触媒作用）が異なり、この場合はZnよりCuの方がすぐれているので反応②はCu上でより速く進行しその結果として外部回路に電流を生じるのである。

水素発生反応②がCu上に比べてHg上ではきわめて遅く、逆にPt上でははるかに円滑に起こることはよく知られている。このためCuの代わりにHgを用いたのでは外部回路に電子の流れを生じない。すなわち電池として作動しないが、Cuの代わりにPtを用いるとCuの場合よりもはるかによくはたらく。これは簡単な実験により確かめられる。これらの事実はCuとHgやPtのイオン化傾向の差ではなく、反応②に対する触媒作用の差によるものであることを明瞭に示している。

(B-ii) このようにボルタ電池は、Znと水素のイオン化傾向の違いという平衡論的概念と、反応②に対するZnとCuの触媒作用の違いという速度論的なことが絡み合って成り立っているものであるから入門者にははなはだ理解しにくいものであろう。

(A-iii) 純度の低いZnは純度の高いZnよりも酸性溶液中ではやくとけるか？

これは(A-ii)と密接に関連したものであるが、通常いわゆる局部電池のモデル、すなわちZnの中に不純物としてZnよりイオン化傾向が小さい金属が含まれているとその金属上で電子とH⁺が反応するといういわばボルタ電池を短絡したようなモデルでZnの溶けだしがはやくなることの説明がなされる。しかしこれをZnと不純物のイオン化傾向の差だけで議論するならば、Znの表面にHgがついているとCuがついている場合よりZnは溶けやすいことになるが、実はHgは逆効果をもち乾電池内でのZnの腐蝕（自己放電という）を防ぐ目的で積極的に用いられているのである（汞化处理という）。ここで重要なのは、金属のイオン化傾向の差に加えて更に反応②に対する触媒作用の違いについて言及する必要があることである。なお、それらの説明に特にボルタ電池を引き合いに出す必然性はない。

(A-iv) ボルタ電池から電流をとりだすと間もなく電流が減衰するのはなぜか？

「ボルタ電池で電圧が大幅に低下するのは、Cu表面ではZnからきた電子とH⁺が反応して水素の気泡ができるので、(a)H⁺と電子の結合が阻害されさらに、(b)そこで生じたH₂が逆にイオンになろうとするのでZnのイオン化がおさえられてしまうためである。」というのがやや共通に与えられている説明である。

(a)の気泡の効果は、方向としてはその通りであろうが、大きな電流をとらない限りさして問題になるとは思われない。(b)Znの標準電極電位は-0.76Vであるが、そのことは、Znの溶解の結果としてZn²⁺濃度が1mol/Lに増えCu極のH₂の分圧が1気圧まで達したとしてもまだ0.76Vの起電力があるということである(H⁺=1mol/Lとして)。したがって多少電流をとってH₂の気泡がたまって、それのもたらず逆起電力がボルタ電池の起電力を0.4V程度まで低下させることの主要な原因であるとはみられない。これらのことは、Cuの代わりにPtを用いればH₂を発生しながら0.8V程度の電圧をもつことから明らかである。

ボルタ電池における電圧の降下はCu極に発生したH₂の気泡のせいではなく、H₂になる前の中間体、おそらく吸着水素原子の生成のための、あるいはそれからH₂を生成するための水素過電圧の成長が最も重要な役割を果たしていると考えられる。Cuの代わりにPtを用いた場合は、Pt上の水素過電圧が小さい(反応②に対する触媒作用が大きい)ため水素の泡ができて電池の電圧降下はわずかなのである。

3. 平沢氏の指摘

平沢 治氏は、次のように指摘している。

電池の原理で最も重要なのは起電力である。電池がなぜ電池であるかは、起電力を生ずる原因を理解することによって了解される。通常、電池を扱う節は、イオン化傾向の節の次に配置され、前節で得た概念を用い、イオン化傾向の違いにより起電力を生ずることを説明することによって、電池の原理を理解させている。すなわち、イオン化傾向の大きい金属が溶けて陽イオンとなると、電子が電極に残る。この電子は外部回路を通過してイオン化傾向の小さい金属に達し、その表面で溶液中の陽イオンに与えられる。高等学校ではイオン化傾向の概念を定量化して扱わないことになっているので、イオン化傾向の違いの大きさと起電力の大きさを結びつけた議論はしない。しかし定量的に扱わない場合でも、ボルタ型電池で電池の概念化を行うと、例えば亜鉛と銅の組み合わせの代わりに、亜鉛と銅よりイオン化傾向の小さい水銀を用いた場合に、なぜ起電力を生じないのか、理解できないことになってしまう。原理や概念は例外の少ない形で立てるべきであるから、結局、電池を論ずる際には熱力学を下敷きにするのが便利である。

イオン化傾向は通常、金属を浸す溶液に関しては何も触れないで、単に金属のイオンになるなり易さであると定義するが、これは、金属Mと溶液中の金属イオンM⁺との平衡反応①におけるLe Chatelierの原理から考えても、不十分であることが理解できる。



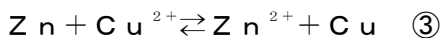
すなわち、①式でM⁺の濃度が高くなれば、平衡は左に移動する。つまり、M⁺の濃度が高い状態でMはM⁺イオンになりにくい。したがってイオン化傾向は金属を浸す溶液中に同じ金属イオンを1mol/L(正確には活量が1)存在させる際に示す金属のイオンになるなり

易さで定義することにする。つまり標準電極電位 ε° の序列である。金属イオンの濃度が変化すれば、イオンになるなり易さも多少変わる。定量的には②式の電極電位 ε で表される値となる。ここで、 C は溶液中の金属イオンの濃度を示す。

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + (RT/zF) \ln C \quad \text{②}$$

さて、イオン化傾向を上のように多少厳密に定義すると、起電力は、溶液中に金属イオンを含んだダニエル型の電池で説明することになる。つまり、イオン化傾向の違いによって起電力を生じ、また正極から電子を受け取るのは、正極と同じ金属の陽イオンである。この場合は、ボルタ型に関して前項で述べたような矛盾を生じない。ただし、電池の起電力は平衡状態（電池の外部から、電池の起電力にちょうど相当する電圧を印加してつりあわせた状態）において定義されるものであって、放電中に示す電圧の値はこれとは異なり、電極反応の速度過程に依存して変化する。

ところで、平衡状態の起電力は、Nernstの式にしたがう。定量的理解が必要であるならば次のようになる。例えば、ダニエル電池の場合、全反応は



で示され、起電力 E はNernstの式④にしたがう。

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \ln(C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Zn}^{2+}}) \quad \text{④}$$

ここで金属イオンの濃度が共に 1 mol/L であるならば、

$$E = E^{\circ} \quad \text{⑤}$$

となり、起電力 E は標準平衡電位 E° の値をとる。この値は、2種の金属の標準電極電位の差に相当する。

$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}} \quad \text{⑥}$$

つまり、平衡状態の起電力は、イオン化傾向の差に相当する値をとる。 $\varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}}$ 、 $\varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}}$ の値はそれぞれ 0.337、 -0.763 V であるから、ダニエル電池の標準平衡電位は 1.100 V となる。

ボルタ電池では、正極から電子を受け取る陽イオンは H^+ であり、正極で H_2 を発生する。正極の銅は見かけ上変化しないので、正極は水素電極の一種であると考えられる。標準電極電位は水素を基準にとった値であるから、硫酸の濃度が 0.5 mol/L で、発生する水素の外圧が 1 気圧の場合、 $\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon_{\text{H}}^{\circ} = 0$ となる。したがって、起電力は、負極の電極電位分である 0.76 V 近くの値を示すはずである。しかし、実際の起電力は、初め 1.1 V 程度であり、放電させると直ちに低下しはじめ、0.4 V 程度の値に落ちつく。これは、銅極の表面が酸化されるなどして、硫酸溶液に極板を浸した際に、酸化被膜等が溶出して銅イオンを生じ、放電開始前にそれとの間の平衡電位を示すからである。放電と同時に、銅イオンは直ちに消費されてしまう。その後は水素電極の一種となるが、次で述べる分極のため 0.76 V より低い起電力となる。すなわち、分極による起電力の低下は 0.3 V 程度である。

分極は本質的に速度過程に伴って起こる現象である。したがって、その定量的扱いは大学 4 年までの熱力学をもってしても不可能である。平衡論で取り扱える現象は限られていて、平衡論の原理を速度過程に適用することは明らかな誤りである。両者の区別は常に強調すべきであろう。電池は、反応速度を履修した後に通常出てくるので、その例として扱うには格好であろう。

ある有限の速さで電極反応が継続する場合、電池では起電力が低下し、また電気分解ではそのために平衡電位より大きい電圧を印加する必要がある。この平衡値から電位がずれ

る現象を分極といい、ずれの大きさを過電圧という。つまり、ある有限の速さで電極反応を起こすには、平衡状態に比べると、仕事の効率が悪くなる。

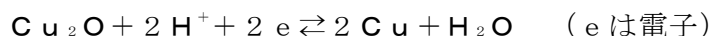
分極を生じる原因をその機構の違いにより大別すると、拡散分極（濃度分極）、活性化分極（化学分極）、抵抗分極の3種類になる。電極反応が起こると、電極界面近傍の電解質の濃度は溶液本体の濃度と異なる状態になる。もし、電極反応の速度が、溶液沖合から電極表面に向かう電解質の拡散速度より大きいならば、引きつづいてその反応速度は保てなくなり、反応速度は拡散速度に見合う値まで低下する。このようにして生じる分極が拡散分極である。もし電池であるならば、反応速度は取り出される電流の大きさに相当するから、負荷の抵抗値が一定の場合、起電力が低下することになる。電気分解の場合では、反応速度を一定に保つには余分の電圧を印加して拡散を促進することが必要となる。

4 問題点についての考察

以上、引用した3つの論文における、共通した問題点を整理してみる。

まず、ボルタ電池は電極として亜鉛と銅を用いているが、電極反応において銅は変化しない。したがって、正極は水素と考えるのが妥当である。負極が亜鉛、正極が水素であるなら、標準電極電位より起電力は0.76Vになるはずである。

ところが、ボルタ電池では、放電開始時に1Vを超える起電力が生じる。その原因は、坪村氏は酸化銅が関係していると考えている。すなわち、



の反応により、電極電位を正の方向に押し上げると述べている。一方、平沢氏は銅イオンが関係していると考えている。銅極の表面が酸化されるなどして、硫酸溶液に極板を浸した際に、酸化被膜等が溶出して銅イオンを生じ、放電開始前にそれとの間の平衡電位を示すからであると述べている。東京学芸大学鎌田氏も同様に考えている。すなわち、一般に銅板の表面には酸化物が形成されていることが多く、銅板を塩酸に浸漬させると酸化物が酸に溶けて、電極の表面に銅イオンの濃度の高い領域ができる。この状態で放電すると銅板では先に次の反応が起こる。



すなわち、通電直後はボルタ電池というよりもダニエル電池に近い電池が形成されていると考える方が無難であると指摘している。

しかし、通電直後にダニエル電池が形成されて起電力が1.1V近くを示し、次に亜鉛と水素による電池に変わり0.76Vを示すと説明できるが、やがて起電力は0.4V程度まで低下する。これについては、坪村氏は、電池の内部に電流を流すことに対する広い意味での抵抗があるために生じるものと考えている。横山氏と延与氏は、 H_2 になる前の中間体、おそらく吸着水素原子の生成のための、あるいはそれから H_2 を生成するための水素過電圧の成長が最も重要な役割を果たしていると考えている。また、平沢氏は、反応速度は取り出される電流の大きさに相当するから、負荷の抵抗値が一定の場合、起電力が低下することになると考えている。いずれもキーワードは過電圧である。

亜鉛板から水素が発生する現象については、多少意見が異なっている。坪村氏は、次のように述べている。金属亜鉛を硫酸、塩酸などの中につけると、激しく水素が発生する。銅電極を入れ、それを亜鉛極につないで、ボルタ電池を動かす状態にしたとき、銅から水

素が出始めるが、それでも亜鉛から出る発泡はあまり変わらない。一方、横山氏と延与氏は、金属によって水素イオンが水素分子になる反応を促進するはたらき（触媒作用）が異なり、この場合はZnよりCuの方がすぐれているので反応②はCu上でより速く進行すると述べている。東京学芸大学の鎌田氏は、特殊な加工をしない限り、亜鉛板上での水素の発生量が多いのが普通と考えている。筆者も、坪村氏、鎌田氏の考えを支持する。

以上の考察を整理すると、次のようになる。

- (1) ボルタ電池が放電の初期に1.1Vの起電力を生じるには、銅板上に形成された酸化被膜が原因である。酸化銅(Ⅰ)あるいは銅イオン(Cu⁺)が還元されることによる。
- (2) ボルタ電池の電極は、負極は亜鉛であるが、正極は水素である。したがって、起電力は0.76Vである。
- (3) 放電を継続すると、過電圧が原因で、起電力は0.76Vから0.4Vまで低下する。ただし、この過電圧の原因は、共通した知見がないように思われる。
- (4) 放電中に銅板から水素が発生するが、それ以上に亜鉛板からも水素が発生する。これは、単に亜鉛と水素イオンの反応によるものである。

Ⅲ 高等学校化学の電池の取り扱い

今まで述べたような指摘により、高等学校化学の教科書はどのように変わっただろうか。高等学校化学教科書の電池教材の配列を示す。

啓林館の教科書の電池教材の配列は、次のように変化している。

1 啓林館高等学校化学ⅠB（平成5年2月28日 文部省検定済み）

第3部 物質の変化

第3章 酸化還元反応

第4節 電池

- A ボルタ電池
- B ダニエル電池
- C 乾電池
- D 蓄電池

2 啓林館高等学校化学ⅠB改訂版（平成9年1月31日 文部省検定済み）

第3部 物質の変化

第3章 酸化還元反応

第4節 電池

- A ダニエル電池と電池のしくみ
- B 乾電池
- C 蓄電池

3 啓林館高等学校化学Ⅰ（平成14年3月10日検定済）

第2部 物質の変化

第3章 酸化還元反応

第4節 電池と電気分解

- A ダニエル電池と電池のしくみ
- B 実用電池
- C 電気分解
- D 電気分解で起こる反応
- E ファラデーの法則

4 啓林館高等学校化学 I 改訂版 (平成18年3月7日検定済)

第2部 物質の変化

第3章 酸化還元反応

第4節 電池と電気分解

- A ダニエル電池と電池の仕組み
- B 鉛蓄電池
- C さまざまな実用電池
- D 電気分解
- E 各極の電解反応
- F ファラデーの法則

平成5年検定の教科書では、電池教材はボルタ電池からはじめている。そして、本文には、次のような記述がある。亜鉛が酸化されて亜鉛イオンになり、水素イオンが還元されて水素になる。ボルタ電池の起電力は約1.1Vである。

平成9年検定の教科書では、ボルタ電池は教科書本文ではなく、コラムで紹介されている。起電力は約1Vと変更されている。

平成14年検定の教科書では、ボルタ電池の記述はどこにもない。

平成18年検定の教科書では、再びコラムでボルタ電池が紹介されている。このコラムでは、電流を流すと電圧が急激に低下する(0.4V程度まで直ぐに落ち込む)ので、実用的ではないと記述されている。

次に、現在使われている高等学校化学教科書(平成18年3月7日検定済)について、各社の内容を比較してみる。

5 数研出版改訂版高等学校化学 I

第2編 物質の変化

第3章 酸化還元反応

6 電池

- A 電池
- B ダニエル電池
- C 鉛蓄電池

コラムでボルタ電池を紹介している。ボルタ電池は、回路を閉じると正極の銅の表面で水素が発生し、起電力は間もなく1.1V→0.5Vと低下してしまう(電池の分極)と記述

されている。

6 東京書籍化学 I

第2編 物質の変化

3章 酸化還元反応

4 電池

A 電池の原理

B 実用電池

コラムでボルタ電池を紹介している。起電力は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、電池の分極というとして記述されている。

7 第一学習社高等学校改訂化学 I

第II章 物質の変化

第3節 酸化還元反応

2 電池

1. ボルタ電池

2. ダニエル電池

3. マンガン乾電池

4. 鉛蓄電池

5. 新しい電池

本文でボルタ電池を紹介している。ボルタ電池の起電力は、およそ1Vであるが、放電すると、すぐに低下する。このような現象を電池の分極というとして記述されている。

8 大日本図書新版化学 I

第II章 物質の変化

3 酸化還元反応

D 電池

1 酸化還元反応と電池

2 蓄電池

コラムでボルタ電池を紹介している。電圧は、電池を作成した直後は約1Vだが、電流を流すと0.4V程度に下がる。そのあと正極側の溶液に $K_2Cr_2O_7$ のような強い酸化剤を加えると、酸化剤が電子を受けとるため、電圧は1V程度に上がると記述されている。

このように、現在使われている高等学校化学の教科書では、電池はダニエル電池からはじめるのが一般的である。ボルタ電池が本文で記述されているのは、調査した5社のうち1社だけであった。他の4社は、コラムでボルタ電池が紹介されているものの、本文では例外なくダニエル電池の説明からはじめている。

また、コラムにおけるボルタ電池の説明は、起電力を1.1Vとはせず、約1Vと表現している社がみうけられる。これは、銅と亜鉛から電池ができていう誤解を避けるためと考

えられる。また、放電すると急激に起電力が低下することも強調されている。

IV 中学校における電池教材のあり方

新しい中学校理科学習指導要領では、「電解質水溶液と2種類の金属などを用いた実験を行い、電流が取り出せることを見いだすとともに、化学エネルギーが電気エネルギーに変換されていることを知ること。」また、内容の取り扱いには、「電池については、電極で起こる反応を中心に扱うこと。」となっている。

電極で起こる反応を中心に扱うこととは、もちろんイオンのモデルを用いることと解釈する。したがって、負極において金属が溶け出して陽イオンとなり、負極に電子が残り、その電子が外部回路を移動して正極で陰イオンに与えられることを説明することになると考える。

中学校では、イオン化傾向は扱わない。したがって、正極が銅であっても水素であっても、それほど大きな問題にはならない。もちろん、分極や減極剤にふれる必要はない。しかし、負極の亜鉛板から水素が発生することは説明が困難である。同時に、2種類の反応が起こっていることは、中学校理科の教材としては適していない。

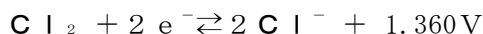
一方、ダニエル電池を扱おうとすれば、実験における素焼きの筒、もしくはセロハンチューブの必然性が理解しがたい。文部科学省も、ダニエル電池は想定していないということである。

現行の中学校の教科書では、備長炭電池や果物電池などがよく使われている。これは、身近なもので電池ができる意外性を狙っていると考ええる。もちろん、備長炭電池では、正極は炭素ではなく、備長炭の表面に吸着されている気体であるが、それに触れることはない。また、果物電池は、いわばボルタ型電池である。したがって、電極で起こる反応は触れることができない。

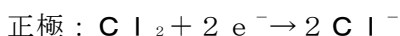
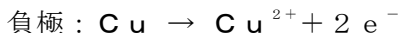
1 塩化銅(II)水溶液の電気分解

塩化銅(II)水溶液を、2本の炭素電極を使って電気分解すると、陰極に銅が付着し、陽極から塩素が発生することはよく知られてる。しかし、電気分解後、電極間に電位差が生じていることについては、あまり注目されていない。電源装置を使って電気分解した後、電源装置のスイッチを切っても、電圧計は0Vには戻らず、電極間に電位差があることを示している。

炭素電極の陰極には銅が付着し、陽極には塩素が吸着されている。イオン濃度が1 mol/Lのときの標準電極電位は、それぞれ次のようになっている。



負極が銅で、正極が塩素の電池を考えると、両極での変化は次のようになる。



したがって、銅と塩素の電池では、理論的に約1Vの電位差が期待できることになる。

2本の炭素棒を1 mol/Lの塩化銅(II)水溶液につけ、5.0Vの電圧を加えて1分間電流を通した。その後、電源を外して両極間の電圧を測定すると約1Vで、標準電極電位から求めた値と一致した。しかし、1.5V用の豆電球に接続すると、電圧は一瞬に0.2V程度まで

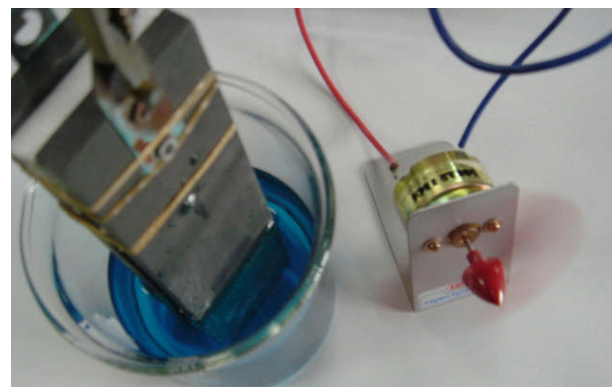
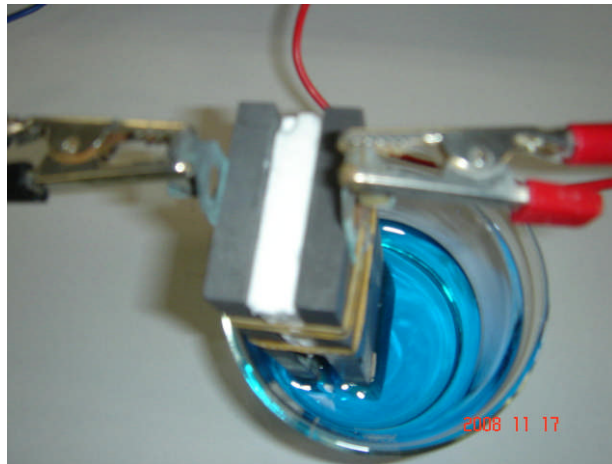
下がった。これは、炭素棒では表面積が小さいため、塩素の吸着量が少なく、溶液中の塩素の供給が間に合わないからであると考えた。そこで、炭素棒よりも表面積の大きい炭素板を用いて実験を行った。

2 炭素板を用いた銅と塩素の電池

幅41mm，長さ150mm，厚み8mmの炭素板を2枚用意し，厚み9mmの発泡ポリスチレンを2枚の炭素板の間に入れて，1mol/Lの塩化銅(II)水溶液につけた。この2枚の炭素板に3.0Vの電圧を加えて1分間電流を通した。その後，電源を外して両極間の電圧を測定すると約1Vであった。もちろん，炭素棒と炭素板では，電圧は変わらない。しかし，1.5V用の豆電球をつないでも，電圧は0.8~0.7Vを保ち，80秒間豆電球が点灯した。また，豆電球のかわりにKENISのモーターユニット（ギア付き）に接続すると，電圧はほとんど変化せず，40分程度モーターが回転した。

塩化銅(II)水溶液の電気分解により，陰極に銅が付着し，陽極には塩素が吸着する。そして電池としてはたらくときには，銅が負極となり，塩素が正極となる。この電池の電極付近の変化は，負極の銅が銅イオンになり，電子が負極に残る。この電子は外部回路を移動して正極で塩素分子に与えられ，塩素分子は塩化物イオンに変化する。したがって，この変化を，イオンのモデルで説明することは，中学生にとっても決して無理はないと考える。

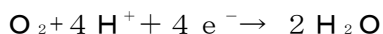
ただし，この電池は二次電池であり，今まで中学校理科の教材としては使われてこなかったものである。しかし，身のまわりの実用電池の中には，二次電池が多いことも事実である。自動車で利用されている鉛蓄電池以外に，デジタルカメラ，携帯電話，ノートパソコンなどの電池はすべて二次電池である。今後，中学校理科の電池教材に二次電池があってもよいのではないだろうか。



3 炭素板を使った水素と酸素の電池

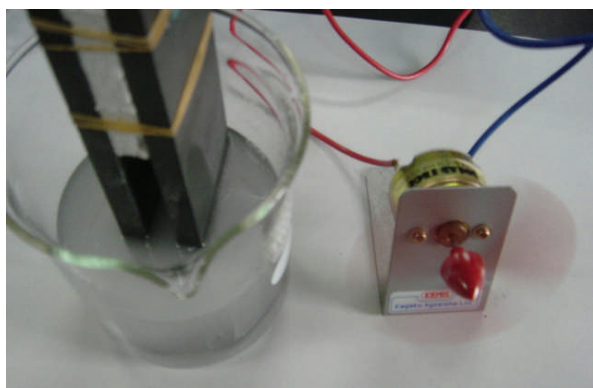
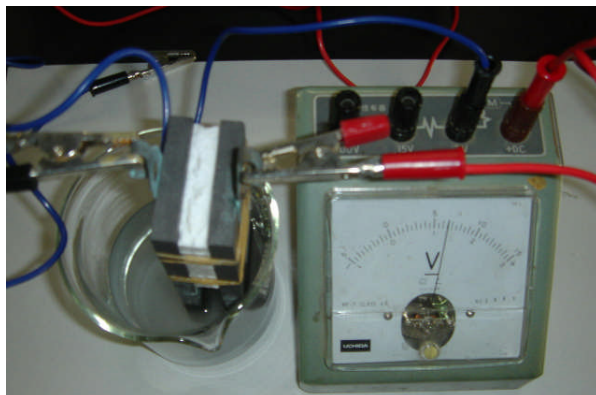
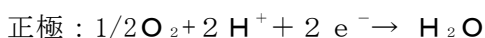
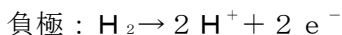
幅41mm, 長さ150mm, 厚み8mmの炭素板を2枚用意し, 厚み9mmの発泡ポリスチレンを2枚の炭素板の間に入れて, 1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液につけた。この2枚の炭素板に3.0Vの電圧を加えて1分間電流を通した。その後, 電源を外して両極間の電圧を測定すると約1.3Vであった。KENISのモーターユニット(ギア付き)に接続すると, 短時間であるがモーターが回転した。

水酸化ナトリウム水溶液の電気分解から電池ができる現象は, 厳密には燃料電池とは言い難いものである。しかし, 酸素の還元反応



の標準電極電位は1.229Vであるから, 電圧約1.3Vというのは, 紛れもなく水素と酸素の電池と考えることができる。

この電池は, 燃料電池の導入として使えるが, 電極での変化は中学生に説明するのは避けた方が無難である。ちなみに, 次のような変化が考えられる。



V おわりに

学習指導要領は, およそ10年おきに変わる。そして, およそ30年おきに大きく変わる。ゆとり教育は30年間ほど続いた。その最後の10年間はイオンが学習指導要領から消えた。この10年間は, 理科教育の空白の10年間になっていないだろうか。そのときに中学生や高校生であった世代に何の責任もない。しかし, イオンについて正しく理解できない世代があることは事実である。移行措置が前倒しになったことは, イオンの学習の必要性を物語るものである。

中学校理科新指導要領でイオンが復活したと理解することは危険である。なぜなら, イオンの学習は定着が悪いという理由で削除された背景があるからである。したがって, 新しくイオンが登場したと理解すべきであろう。以前のイオン教材の展開にとらわれることなく, 新たに中学生によりわかりやすい展開を研究すべきである。しかし, わかりやすいモデルと事実は, ときには相反するものである。

理科の学習に於いて, 最も大切なことは事実を伝えることである。決して生徒に嘘を伝えるてはならない。そのような観点から, 従来のボルタ電池の説明には問題がある。高等学校化学の教科書で, ボルタ電池を避けるようになった背景は先に述べた。新しい中学校理科指導

要領では、「電池」については、電極で起こる反応を中心に扱うこととなっている。この電極で起こる反応を、どのような電池で扱うかが問題である。

ボルタ電池では、従来の説明に非常に多くの問題点を含んでいる。一方、ダニエル電池は中学校では想定されていない。そこで、実用電池ではないが、銅と塩素による電池を提案したい。この電池は、電気分解から電池に無理なく展開できる利点がある。また、中学校理解に於いても二次電池を扱うことを提案したい。二次電池は、我々の生活の中に多く使われているだけでなく、環境教育の観点から、一次電池よりより問題の少ない電池であるからである。

参考文献

坪村 宏 ボルタ電池はもうやめよう－問題の多い電気化学分野の記述 化学と教育 第46巻第10号 (1998年)

横山隆允, 延与三知夫 高校理科教科における電池の説明について 化学教育 28, 298-300 (1980年)

平沢 冷 電池の原理の教え方 東書化学 No159 1-3 (1981年)

岡 博昭・井野口弘治 本校研究集録第36集 中学・高校理科 (化学分野) 実験の工夫－炭素板を使った電池教材－ p. 165-169 (1994年)

岡 博昭 塩化銅(Ⅱ)電池 化学と教育 第42巻第2号 (1994年)

One consideration about the battery subject

OKA Hiroaki

summary: Ion is dealt with by the new junior high school science course of study. Of course, as for the structure of the battery as well, an ionic model is decided to be used. The Voltaic cell was used for the master in junior high school science so far. But, most begins with the Daniell cell at the point of the redox of high school chemistry. This is because many problems are contained in the usual explanation of the Voltaic cell. Therefore, I want to propose it about learning of the battery which doesn't adopt the Voltaic cell in junior high school science.