

# 化学実験のためのダニエル電池の授業教材の開発

今牧宏志\*1, 徳永健\*2, 大家溪\*2, 高見知秀\*2

## Development of educational materials of Daniell cell for chemical experiments

Hiroshi IMAMAKI\*1, Ken TOKUNAGA\*2, Kei OYA\*2 and Tomohide TAKAMI\*2

### Abstract

We examined the usability of two types of Daniell cell experimental equipment as educational materials in the first year of university chemistry experiment classes. In the device using cellophane, hydrogen generation and damage to the film by the metal plate, and deterioration of the film due to repeated use were observed. In addition, precipitation of copper on the zinc electrode was also observed. Even after discharging for 60 minutes, the mass of the copper electrode did not increase in about half of the experiments, making it unsuitable as an educational material. On the other hand, in the device using a poly bottle and gauze, the precipitation of copper on the zinc electrode was small, and in all the experiments, the mass of the copper electrode increased after 30 minutes of discharge. From the viewpoint of stability of the obtained results and repeated use, a device using a poly bottle and gauze is suitable as a teaching material for chemical experiments.

**Keywords:** Chemistry, Education, Experiment, Daniell Cell, Volta Cell

### 1. 背景

#### 1.1 ダニエル電池の歴史

ダニエル電池は、1836年にイギリスの化学者・物理学者 J. F. Daniell により考案された蓄電池である<sup>1)</sup>。負極室は  $\text{ZnSO}_4$  水溶液に電極として亜鉛を浸し、正極室は  $\text{CuSO}_4$  水溶液に銅を正極として浸し、両室を多孔性の隔膜（セパレータ）で仕切った電池である。電池反応は、負極で  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 、正極で  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  となり、放電では右向き、充電では左向きの反応が進行する。

高校の「化学」の教科書<sup>2-6)</sup>の電池の項目の初めにボルタ電池・ダニエル電池が出てくる。ボルタ電池は、硫酸に負極として亜鉛板を、正極として銅板を浸しただけの単純なものである。ボルタ電池では正極で水素が発生するため電圧がすぐに低下してしまう。この現象を“分極”という。ダニエル電池はボルタ電池のこの欠点を改良したものであり、正極で水素が発生しないために分極を防ぐことができる。

#### 1.2 ダニエル電池の実験装置

ダニエル電池では  $\text{ZnSO}_4$  水溶液と  $\text{CuSO}_4$  水溶液の混合を防ぐ必要がある。高校の教科書の図では、①素焼き板、②セロハン、③塩橋を用いるダニエル電池が紹介されている（図1）。いずれにおいても、その機能は“正極と負極の水溶液が混ざりあうのを抑制しつつ、電気を運ぶ役割を果たすイオンの透過や移動を許す”ことである。

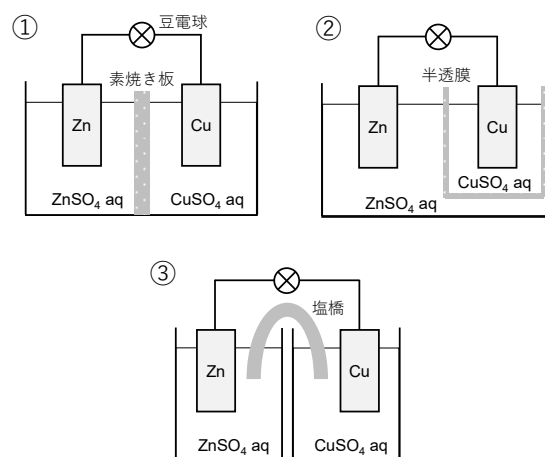


図1 ①素焼き板、②セロハン、③塩橋を用いたダニエル電池の模式図。

\*1 工学院大学学事部

\*2 工学院大学教育推進機構基礎・教養科

ダニエル電池の実験装置を実際にどのように作ればよいか、疑問に思ったことがある人がいるであろう。①の素焼き板は、身近なものでは植木鉢の破片であるが、植木鉢の破片を使用して電池の装置を作成するのは、溶液の混合防止の観点から困難である。教材キットとして市販されている素焼き容器があるが、素焼き容器を用いた実験では、使用する溶液が多くなる上、実験後に素焼き容器を数時間は水に浸けておかないと目詰まりして使用できない<sup>9)</sup>。

高校の教科書に記載されている実験例では、②のセロハンを用いるものが多い。しかし、本研究においてもセロハンを用いた実験装置で実験を行ったが、後述するように、セロハンを用いた実験装置も、大人数で繰り返す化学実験には向かないようである。

③の塩橋について、一部の教科書で KCl 水溶液を寒天で固めた物が取りあげられている。それ以外に、飽和塩化カリウム水溶液などを満たした U 字管がある<sup>9)</sup>。しかしながら、1-2 時間程度の授業時間でこのような塩橋を作成して十分な放電時間を確保するのは困難であろう。

このように、ダニエル電池は図では単純な構造をしているが、実際に実験を行うとなると案外難しい。

### 1.3 教育教材に求められるもの

まずは“学生が扱いやすいこと”である。50 人規模の受講生が一斉に実験装置を組み立て、安定した結果を得る必要がある。しかしながら、“単に学生が扱いやすければ良い”というわけではない。基礎科目として同じ日に複数のクラスが実験を行うことがある。午前クラスの実験が午後クラスの実験結果に悪影響を及ぼしてはならない。この点で、前述の素焼き容器のように“再生”が必要なものは不向きである。これらのことを考慮し、安価で、かつ、適切に動作する実験教材の検討が必要になる。

### 1.4 本研究の目的

以上のことを踏まえ、学生が扱いやすく、かつ、短時間に繰り返し使えるダニエル電池の新たな教育教材を検討する。今回は、“セロハンを用いた装置”と“ポリ瓶とガーゼを用いた装置”についての結果を示す。また、2021 年度 2Q の化学実験受講者に対して実施した授業アンケートのコメントについても触れる。

## 2. 実験装置・実験手順

セロハンを用いた装置とポリ瓶とガーゼを用いた装置について、実験装置、試薬の濃度、実験手順などを書く。

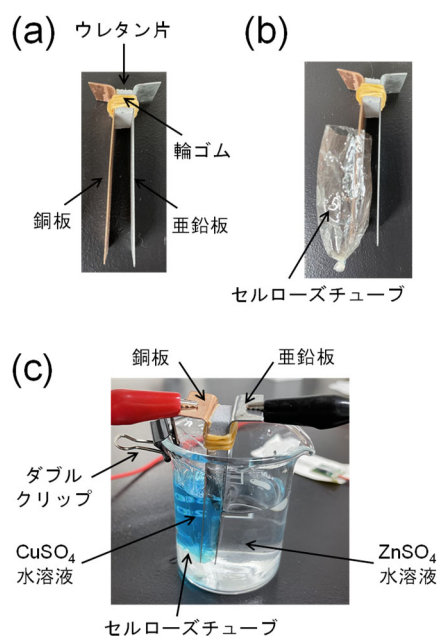


図2 セロハンを用いた実験装置の (a) 電極、(b) 電極とセルローズチューブの組み合わせ、(c) 実験装置全体。

今回は、セロハンとして透析用セルローズチューブ<sup>10)</sup>を用いる(以後、セルローズチューブとする)。このセルローズチューブは、分画分子量 約 12000~14000、孔径 5 nm である。また、使用した電極<sup>10)</sup>の銅板は純度 99.96%、亜鉛板は純度 99.4%である。ガーゼは使い捨てである。

### 2.1 セロハンを用いた装置

- 1) 片端約 8 mm を 90 度に折り曲げた 68 × 20 mm の銅板および亜鉛板が接触しないように厚さ 5 mm のウレタン片を挟んで輪ゴムでしっかり固定する (図 2(a))。
- 2) セルローズチューブを 7 cm の長さに切り、水に浸して広げた後、片端約 1 cm の部分を釣り糸で縛り袋状にする (図 2(b))。
- 3) セルローズチューブの内側に銅板、外側に亜鉛板をセットする (図 2(b))。このとき、誤ってチューブをキズつけると後で溶液が混ざってしまうので注意が必要である。
- 4) セルローズチューブをダブルクリップで、50 mL ビーカーの縁に固定する (図 2(c))。
- 5) セルローズチューブの内側に 0.5 mol/L  $\text{CuSO}_4$  水溶液 10 mL、外側に 0.1 mol/L  $\text{ZnSO}_4$  水溶液 40 mL を注ぐ (図 2(c))。
- 6) 銅板が正極、亜鉛板が負極となるようにリード線で電子オルゴールに接続し放電を開始する。

## 2.2 ポリ瓶とガーゼを用いた装置

- 1) 15 × 15 cm のガーゼを半分に折り、30 mL ポリ瓶の円筒部分の 1/2 ~ 2/3 の内側および外側をガーゼで被う (図 3(a)).
- 2) ポリ瓶の内側に亜鉛板を入れる (図 3(a)).
- 3) ポリ瓶を 50 mL ビーカーに入れ、ポリ瓶の外側に銅板を入れる (図 3(b)).
- 4) ガーゼ全体を 1.5 mL の飽和 KCl 水溶液で湿らせ、ポリ瓶の内側に 0.1 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 水溶液を 30 mL、ビーカー (ポリ瓶の外側) に 0.5 mol/L CuSO<sub>4</sub> 水溶液 20 mL 入れる (図 3 (b)).
- 5) 銅板を正極、亜鉛板を負極として電子オルゴールを接続し放電を開始する.

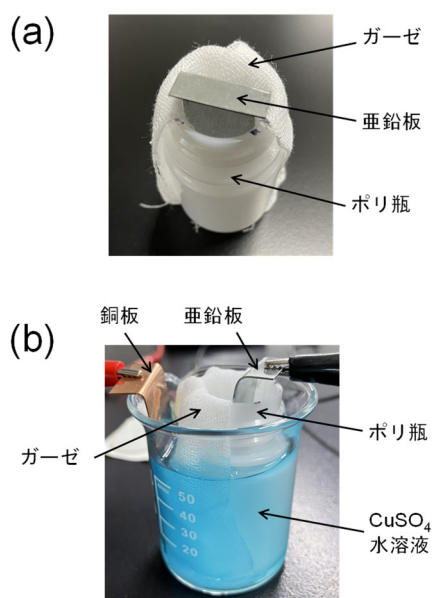


図3 ポリ瓶とガーゼを用いた実験装置の (a) ポリ瓶, ガーゼ, 亜鉛板, (b) 実験装置全体.

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 起電力

2つの実験装置でそれぞれ4回測定を行ったときの起電力の平均値を図4に示す。放電開始から60分後まで、セロハンを用いた装置では1.05–1.08 V、ポリ瓶とガーゼを用いた実験では1.02–1.05 Vの起電力が生じた。これらの値は、教科書<sup>2)</sup>に記載されているダニエル電池の起電力(約1.1 V)と良く一致した。両方の実験装置において、放電開始から30分後に0.02 Vの電圧低下が見られたが、30分後から60分後にかけては上昇した。セロハンを用いた装置の起電力が高いのは電極間の距離が小さいためである。

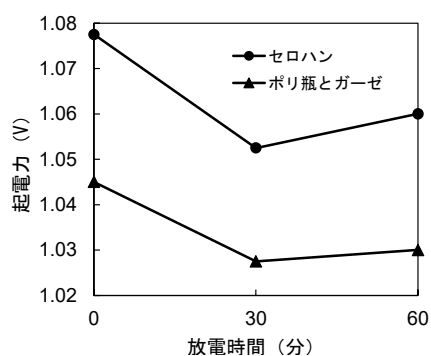


図4 起電力の時間変化. 4回の測定の平均値を示す.

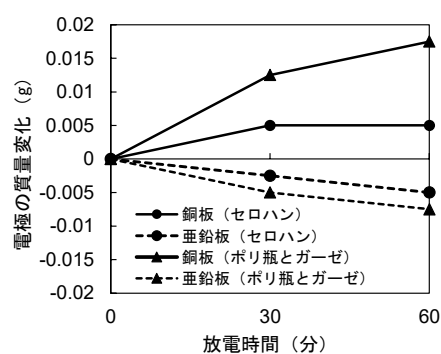


図5 電極の質量の時間変化. 4回の測定の平均値を示す.

### 3.2 電極の質量変化

2つの実験装置でそれぞれ4回測定を行ったときの電極板の質量変化の平均値を図5に示す。セロハンを用いた装置では、放電60分後で銅板の質量が平均で0.005 g増加した。しかしながら、4回の測定のうちの2回では、銅板の質量変化が起こらなかった。一方、亜鉛板については、放電60分後で亜鉛板の質量が平均で0.005 g減少した。しかしながら、4回中2回では、亜鉛板の質量変化が起こらなかった。このように、この装置を用いた実験に慣れている人が実験しても半数の測定で質量変化が観察されないので、学生が初めて測定を行うと解析が困難な結果になる確率はさらに高くなる。

セロハンを用いた装置では、時間の経過とともに少しずつ溶液の混入が起こった。特に、使い古したセルローズチューブだと混入が大きく、数10分でZnSO<sub>4</sub>水溶液が水色を帯びてくるのを確認できた。本来、ダニエル電池では水素は発生しないはずだが、この実験装置で放電を行うと、亜鉛板表面に水素の気泡が生じた。CuSO<sub>4</sub>水溶液の混入が大きいほど、泡が生じやすかった。また、この実験装置では、放電により亜鉛板が黒変した。この黒変については後述する。

一方、ポリ瓶とガーゼを用いた装置では、放電30分

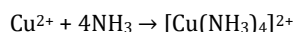
後で銅板の重量が平均で 0.018 g 増加した。4 回の測定すべてで、放電 30 分後で 0.01 g 以上増加した点が重要である。一方、亜鉛板では平均 0.008 g の減少が認められたが、4 回中 2 回は減少が見られなかった。溶液の混入は認められなかったが、ガーゼと亜鉛板が接している部分で黒色の析出物が見られた。亜鉛板の質量変化については、2 つの実験装置に大きな差は見られなかった。

実験教材であるから、実験後に受講生が実験結果について考察を行う。例えば、流れた電子のモル数や電気量の計算などである。高校の教科書では「亜鉛板の表面では亜鉛が亜鉛イオンとなって溶解する」「銅板の表面では銅イオンが銅となり析出する」と書かれている。今回の実験装置は、亜鉛板の質量変化については、両装置とも教科書の記述と一致しない場合がある。しかしながら、ポリ瓶とガーゼを使用した装置では銅板の質量増加がすべての測定で観測された点が重要である。銅板の質量増加分から電気量等を算出できる。

### 3.3 亜鉛板の黒変

セルロハンを用いた実験装置においては、亜鉛板とセルロハンチューブが近いと亜鉛板が黒変しやすかった。特にセルロハンチューブが劣化している場合は顕著である。また、セルロハンチューブの表面にも金属が析出して黒変することもあった。これもセルロハンチューブの繰り返し利用が難しい理由である。ポリ瓶とガーゼを用いた実験装置においても、亜鉛板とガーゼが接している場所が黒変した。

この黒変は銅に関係していると容易に推測できる。実際に、黒変した部分をミクロスパーテルで少量削り取り、3 mol/L 硝酸で溶解した後、3 mol/L アンモニア水を加えると、下記の反応により水溶液が青色に変化したことから、銅を含むことが確認できた。



この反応は高校の化学で学習する範囲であることから、両方の装置どちらにおいても黒変の理由とその確認方法を受講生に考えさせ実行させることを課題として出すことができる。

### 3.4 授業アンケート

2021 年度第 2Q に化学実験を受講した 1 年生に対して実施した授業アンケートで、ポリ瓶とガーゼを用いた装置についてのコメントを求めた。

#### Positive なコメント：

- 電池の実験をしたことがなかったので良い経験になった。

- 電池は教科書で見るだけだったので実際に作れて楽しかった。

#### Negative なコメント：

- 予想していた結果と実験結果が異なったので、実験途中で不安になった。
- 電圧が想像以上に変わらず戸惑った。

今回検証したポリ瓶とガーゼを使用した実験装置でも、半数の測定では亜鉛板の質量変化が見られず、教科書に書かれている理論とは異なる場合があるため、実験結果に不安に感じたのだと考えられる。今後、受講生がより実験を行いやすく、より興味を持ってもらえるよう、教材の更なる工夫が必要である。

## 4. 結論

化学実験の授業におけるダニエル電池の実験装置の教材開発を行なった。セルロハン（セスローズチューブ）を用いた装置とポリ瓶とガーゼを用いた装置を試した。セルロハンを用いた装置では、金属板による膜の破損、繰り返しの使用による膜の劣化、亜鉛板の黒変が見られた。また、60 分間放電しても銅板の質量増加は半数の測定でしか起こらなかった。一方、ポリ瓶とガーゼを用いた装置では、亜鉛板の黒変は少なく、すべての測定において 30 分間の放電で銅板の質量増加が見られた。従って、後者が化学実験教材として適していることが分かった。

## 参考文献

- 1) 大木道則ほか編，化学辞典，東京化学同人，p.810，Oct. 1994. 書物によって、ダニエル電池を蓄電池（二次電池）として扱っている場合と、一次電池として扱っている場合がある。
- 2) 齋藤 烈ほか，化学 改訂版（化学 312），啓林館，pp.101-102，Dec. 2018.
- 3) 竹内敬人ほか，改訂 化学（化学 308），東京書籍，p.107，Feb. 2019.
- 4) 木下 實，大野公一ほか，化学 新訂版（化学 310），実教出版，p.100，Jan. 2019.
- 5) 辰巳 敬ほか，改訂版 化学（化学 313），数研出版，p.124，Jan. 2019.
- 6) 山内 薫ほか，改訂 化学（化学 315），第一学習社，p.104，Feb. 2019.
- 7) 松岡雅忠，山下二郎，“ダニエル電池”，化学と教育，vol.61，no.5，pp.238-239，May 2013.
- 8) 田口誠一，“高校でよく行う化学の実験－実験上の工夫と注意点など”，化学と教育，vol.66，no.6，pp.292-295，Jun. 2018.
- 9) 澤田和弘，森田憲行，“寒天塩橋の組成が硫酸銅の浸透拡散速度に与える影響”，日本化学会誌（化学と化学工業），no.7，pp.501-504，Jul. 2000.
- 10) セルロハンチューブ，銅板，亜鉛板はケニス株式会社より購入した。