

学位論文

周期表第 14 族元素を題材とする実験教材の開発 —スズと鉛に関する電気化学実験—

2021年9月

東京理科大学大学院
理学研究科科学教育専攻
博士後期課程

鈴木 崇広

目次

第1章 序論	3
1.1 はじめに	
1.2 電解質に硫酸水素ナトリウムを用いる鉛蓄電池	
1.2.1 鉛蓄電池の概要	
1.2.2 高等学校化学教科書の記述	
1.2.3 鉛蓄電池に関する生徒実験	
1.3 銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導	
1.3.1 表面処理・めっきの概要	
1.3.2 スズめっきの工業的な製法	
1.3.3 スズ・青銅めっきに関する生徒実験	
1.4 博士論文の構成	
1.5 参考文献	
第2章 電解質水溶液に硫酸水素ナトリウムを用いた鉛蓄電池	19
2.1 研究の背景と目的	
2.2 電気化学的な性能の比較	
2.2.1 端子電圧と起電力の測定	
2.2.2 サイクリック・ボルタンメトリー (CV) 測定	
2.3 電解質水溶液の検討	
2.3.1 電解質水溶液の密度の測定	
2.3.2 電解質水溶液の吸光度測定と実験後3時間経過した電解質水溶液の観察	
2.4 電極表面の解析	
2.4.1 SEMによる電極の観察	
2.4.2 X線回折 (XRD) による電極表面の結晶の同定	
2.4.3 電極の色の観察と抵抗値の測定	
2.5 高等学校授業における実践	
2.5.1 公立高等学校における生徒実験	
2.5.2 教員向け実験講習会における評価	
2.6 結論	
2.7 参考文献	
第3章 銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導	38
3.1 研究の背景と目的	
3.2 スズめっきと青銅めっきの原理	
3.2.1 スズめっきの原理	

- 3.2.2 青銅めっきの原理
- 3.3 スズめっきと青銅めっきの作製
- 3.4 スズめっき液の検討
 - 3.4.1 スズめっき液の組成検討
 - 3.4.2 スズめっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液と塩酸を用いた場合の電気化学的な比較
- 3.5 高等学校授業における実践
 - 3.5.1 公立高等学校における生徒実験
 - 3.5.2 教員向け実験講習会における評価
- 3.6 結論
- 3.7 参考文献

第4章 総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56

- 4.1 研究の成果
 - 4.1.1 研究の背景と目的
 - 4.1.1 電解質に硫酸水素ナトリウムを用いる鉛蓄電池（第2章）
 - 4.1.2 銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導（第3章）
- 4.2 今後の課題
- 4.3 参考文献

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 61

付録 授業プリント・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 62

第1章 序論

1.1 はじめに

中等化学教育においては、生徒の確かな学力を育成するために魅力ある実験・観察や講義を通して化学への興味・関心を高め、生徒自らが学ぶ力を身につけさせることが大切である。2018年告示の高等学校学習指導要領では、「生きる力」が具体化され、教育課程全体を通して育成を目指す資質・能力を「何を理解しているか、何ができるか」、「理解していること・できることをどう使うか」、「どのように社会・世界と関わり、よりよい人生を送るか」という三本の柱に整理された。特に、高等学校理科では、①理科の見方・考え方を働かせ、見通しをもって観察、実験を行うことなどを通して、自然の事物・現象を科学的に探究する学習、②理科を学ぶことの意義や有用性の実感及び理科への関心を高める観点から、日常生活や社会との関連が重視された¹⁾。

また、2018年告示の高等学校学習指導要領理科編理数編には「観察、実験に当たっては、保護眼鏡の着用などによる安全性の確保や、適切な実験器具の使用と操作による事故防止に留意する。その際、試薬は適切に扱い、廃棄物は適切に処理するなど、環境への影響などにも十分配慮する。」との記述が「第2章第4節 化学基礎」、「第2章第5節 化学」において合計7か所記載された²⁾。中等化学教育で行う化学実験は、古典的な実験手法によるものが多く、化学教育上の重要な要素を多く含むものの、試薬濃度の希薄化、危険が少なく事故防止のための温和な実験条件、実験廃棄物の少量化が強く求められている。

筆者は博士後期課程において、「周期表第14族元素を題材とする実験教材の開発」に関する研究を行った(図1.1.1)。14族元素は、自然界や工業において重要なものであるとともに、多種多様な物理的および化学的性質をもっている。高等学校化学において典型元素は、同族で似た性質を示すことを学習する。一方、14族元素は価電子が4個であることが共通しているが、単体のうち炭素とケイ素は非金属、ゲルマニウムは半金属、スズと鉛は金属であり、多くの相違点が存在する。また非金属元素

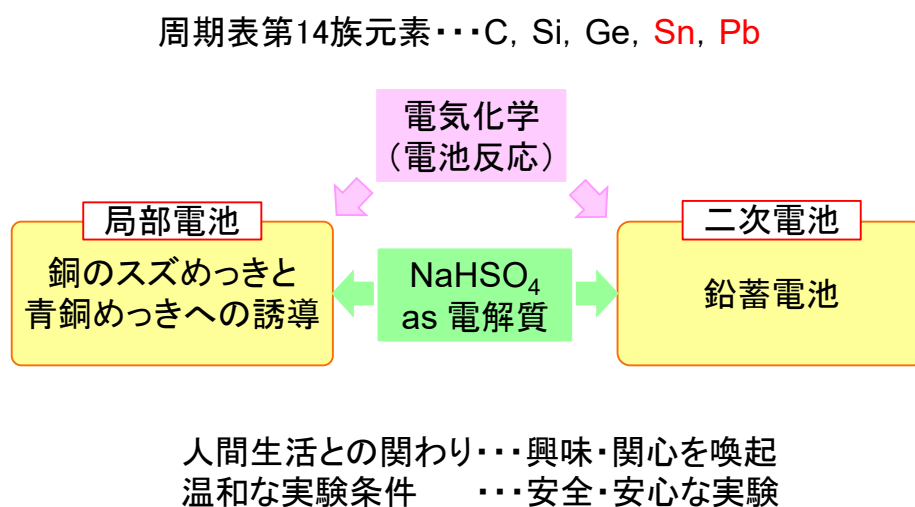


図 1.1.1 「周期表第14族元素を題材とする実験教材の開発」の位置づけ

に分類される炭素とケイ素を比較した場合、前者の単体にはダイヤモンドやグラファイトなど、共有結晶を形成する安定な同素体が存在するが、後者の単体には一般的な同素体が知られていない。さらに炭素の酸化物は低分子量の分子として存在するが、ケイ素の酸化物は高分子として存在する。このように 14 族元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン及び貴ガスと同じ典型元素であるにも関わらず、同族元素で単体や化合物の性質が大きく異なる。今回筆者は、14 族元素における同族元素の多様性を学ぶことで、生徒の化学への興味・関心の高めることができると考えた。

原子番号の増加に伴って単体の金属性が増す現象は、p ブロック元素に一般的に見られる性質である。これは原子番号が増加するほど原子半径あるいはイオン半径が大きくなり、イオン化エネルギーが減少するなど、元素としての陽性が増すことと関連する（表 1.1.1）。14 族元素の原子の電子配置は $(ns)^2(np)^2$ と表され、金属元素に分類されるスズと鉛は、化合物中での酸化数は最大で +4 である。スズでは酸化数 +4 の化合物が安定であるが、鉛では酸化数 +2 の化合物が安定である。原子番号が大きい鉛の低酸化状態が安定であるのは不活性電子対効果のためとされる³⁾。

表 1.1.1 14 族元素の性質³⁾

	C	Si	Ge	Sn	Pb
融点 (°C)	3730	1410	937	232	327
原子半径 (pm)	77	117	122	162	175
イオン半径 $r(M^{2+})$ / pm			93	112	120
イオン半径 $r(M^{4+})$ / pm			53	71	84
第一イオン化エネルギー I / (kJ mol ⁻¹)	1090	786	762	707	716
電気陰性度 (ポーリングの値)	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8

14 族元素のうち、炭素は金属や非金属と多くの化合物をつくり、高等学校化学において有機化学分野および無機化学分野で扱われる重要な元素である。有機化学分野では炭化水素、官能基をもつ化合物、芳香族化合物、合成高分子化合物、天然高分子化合物について観察・実験などを通して探究し、規則性や関係性を学習する。この分野ではアルコールの性質の確認、エステル合成や加水分解、ナイロンや熱硬化樹脂の合成、糖類やタンパク質の性質を調べるなどの生徒実験が行われ、生徒実験の素材も数多く存在する。また無機化学分野では、共有結晶であるダイヤモンド、グラファイトといった炭素の単体を、その結晶構造と関連させながら学習する。また一酸化炭素、二酸化炭素といった酸化物の性質と製法をオキソ酸である炭酸と炭酸塩についても学習する。

炭素が水素および酸素と結合した状態で生物圏の主要成分であるのに対して、ケイ素は酸素およびアルミニウムと結合して地殻中の岩石圏の主要成分となっている。ケイ素とゲルマニウムは、現代のハイテクノロジーにおいて、特に半導体および光ファイバーの原料として極めて重要である。高等学校化学では、ケイ素の単体が共有結合の結晶の例として扱われるほか、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩を含む粘土などを原料として、ガラス、セメント、陶磁器などがつくられることなどを学習する。また、水ガラスに酸を加えケイ酸とし、乾燥することでシリカゲルを作製する生徒実験などが行われる。

高等学校化学の授業でゲルマニウムが取り上げられることは希有であるが、スズと鉛は両性金属であることから、無機化学において原子やイオンおよび単体の性質と特徴が取り上げられる。またスズはニトロベンゼンからアニリンを得る際の還元剤としても扱われる。日常生活においてスズは合金やめっき、鉛は鉛蓄電池などに用いられており、実験教材としての重要性が大きい。後述のようにスズめっきおよび鉛蓄電池の生徒実験には、硫酸水溶液、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液といった試薬が用いられる。これらの物質には表 1.1.2 に示すような危険性があり、生徒実験を行う際には、教員・生徒ともに試薬の性質や取り扱い方法について十分な知識をもっている必要がある。また、スズめっきおよび鉛蓄電池の実験においては、これらの物質が実験室に漏出すると実験室環境への負荷が大きいという問題点があり、この観点から従前の実験教材には改善の余地がある。こうした状況を踏まえて筆者は博士後期課程において、スズと鉛に関する電気化学実験に着目して「電解質に硫酸水素ナトリウムを用いる鉛蓄電池」と「温和な条件での銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導」を研究テーマとし、安全で学習効果が高く、生徒の興味・関心が高まる実験教材の開発を行った。

表 1.1.2 濃硫酸、濃塩酸、水酸化ナトリウムの性質⁴⁾

濃硫酸	皮膚腐食性、皮膚刺激性、目に対する重篤な損傷性などがあるため、適切な保護具を用いたうえで使用する。密度が大きく粘性が強いために、容器やピペットの先から実験台上にこぼれやすく、こぼれた濃硫酸の付着により、皮膚の薬傷や衣類の損傷が起こる。水で希釈する場合に発熱する。
濃塩酸	25%以上の濃度のものは発煙性がある強酸。塩化水素には激しい刺激臭があり、蒸気を吸入すると、のど、気管支、肺などが刺激され、アレルギー、喘息、呼吸困難などを引き起こす恐れがある。皮膚に付着した場合には、炎症を起こす。
水酸化ナトリウム	潮解性のある固体で強塩基。皮膚に触れた場合は、タンパク質を分解するため薬傷を起こすほか、目に対する重篤な損傷性がある。水溶液を調製する際に、発熱を伴い目やのどを刺激するミストが発生する。

1.2 電解質に硫酸水素ナトリウムを用いる鉛蓄電池

1.2.1 鉛蓄電池の概要

ここで鉛蓄電池の歴史について述べる。1859 年に Gaston Plante が鉛板 2 枚の間にフェルト状の布を挟んで巻き、これを希硫酸が入った容器中で電気分解し、正極表面を酸化鉛(IV)、負極表面を海綿状の鉛に変え、実用電池を開発した。これが鉛蓄電池の最初の例である。このようにして作製した鉛板をプランテ式極板といい、鉛をこのような方法で活物質化する操作を化成という。1870 年代に発電機が開発されると、鉛蓄電池の充電ができるようになった。1883 年に Tudor が溝付鉛板を化成する方法を考案し、この方法で作製した極板をチュードル式極板という。しかしながら、現在ではこのような極板はほとんど見られない。

現在では鉛蓄電池の正極として、ペースト式極板とクラッド式極板の2種類が使用されている。なお、負極はすべてペースト式極板である。ペースト式極板は、Pb-Sb系またはPb-Ca系合金でつくられた格子状の集電体に酸化鉛(IV)または鉛を保持した構造をもつ(図1.2.1)。ペースト式電極は、鉛粉と少量の添加剤、硫酸水溶液を練膏したペーストを鉛合金に充填し、熟成・乾燥して作製される。この極板とセパレータとで極板群を形成し、これを電槽に入れてふたを溶着して組み立てる。この電池に硫酸水溶液を注入して化成することで鉛蓄電池を作製する。生産性が高く、自動車のようなエンジン始動時に大きな出力が必要な用途には、薄形のペースト式極板を数多く使用する。クラッド式極板は、ガラスや合成繊維製の多孔質チューブ(直径約10 mm)と鉛合金製の棒状集電体との間に酸化鉛(IV)を充填したものである。このタイプは薄型にすることが難しく高出力用には適さないが、耐久性が高いことからフォークリフト用、据置用などの鉛蓄電池に利用される⁵⁾。

鉛粉や格子の原材料となる鉛は面心立方晶系の構造をもつ金属で、20℃における密度は11.34 g/cm³である。また比抵抗は20 μΩ cm (20℃)と銅やアルミニウムと比べるとやや大きい⁶⁾が、特に硫酸中での耐食性に優れ、水素過電圧も非常に高い⁶⁾。正極活物質の酸化鉛(IV)は細かな粒状でその比表面積は最初5~10 m²/gであるが、充電・放電を繰り返すにつれて次第に減少していく。負極活物質はスポンジ状の鉛で、比表面積は0.4~0.8 m²/gと正極活物質の約1/10である。また、充電・放電のサイクルによって比表面積は減少し、放電性能も低下する。負極活物質には、パルプ製造時の廃液からつくられるリグニンのほか、硫酸バリウムや炭素が少量添加されている。これらの添加物は、負極活物質の微細構造の変化を抑制して放電性能の改善に役立つ⁷⁾。

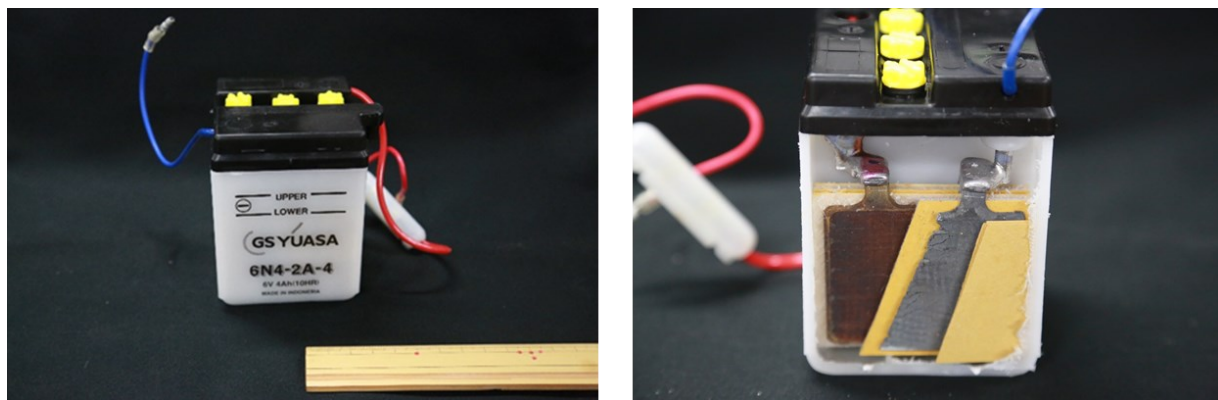
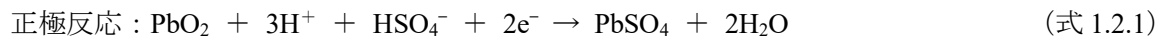
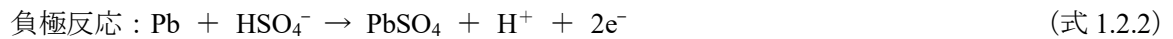


図 1.2.1 市販の二輪自動車用鉛蓄電池 6N4-2A-4 (GS YUASA 製)
(a) 外観 (b) 電極の観察のために筆者が側面及び電極を切断した

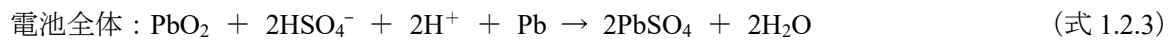
鉛蓄電池の電解質水溶液には30% (約4 mol/L) 硫酸水溶液を使用する。4 mol/Lの硫酸水溶液では、一段階目の電離はほぼ完全に進行するが、二段階目の電離度は極めて小さい。したがって鉛蓄電池における電解質水溶液では、陰イオンの99.7%以上が硫酸水素イオンであるため、正確には放電反応は次式のようなになる^{8,9)}。



$$E^\circ = +1.63 \text{ V vs. SHE}$$



$$E^\circ = -0.30 \text{ V vs. SHE}$$



$$\Delta E^\circ = 1.93 \text{ V (実測値 2.0 V)}$$

また、電池を充電するときには、次式のような副反応が進行する。



放電に伴って電解質水溶液中の硫酸に由来する硫酸水素イオンと水素イオンが各電極で反応して硫酸鉛(Ⅱ)に変化するので、放電電流量に比例して電解質水液中の硫酸の濃度が低下する。また充電時には逆反応が進行するため、電解質水溶液における硫酸の濃度が上昇する。

鉛蓄電池の特徴は、放電および充電時に、負極と正極の活物質が鉛(Ⅱ)イオン、すなわち溶解したものが硫酸鉛(Ⅱ)あるいは酸化鉛(Ⅳ)および鉛として極板上に析出することである。硫酸鉛(Ⅱ)の電解質水溶液への溶解量は1~10 mg/L (25 ℃)であり、難溶性ではあるが不溶性とはいえない。この微妙な溶解性が充・放電反応や活物質の形態変化などの電池特性を左右する要因の一つとなっている⁹⁾。

図 1.2.2 に筆者の実験による鉛蓄電池の典型的な放電曲線を示す。端子電圧は、放電開始直後に一旦低下し、その後はほぼ平坦で徐々に低下する¹⁰⁾。放電末期には活物質表面が放電生成物の硫酸鉛(Ⅱ)で

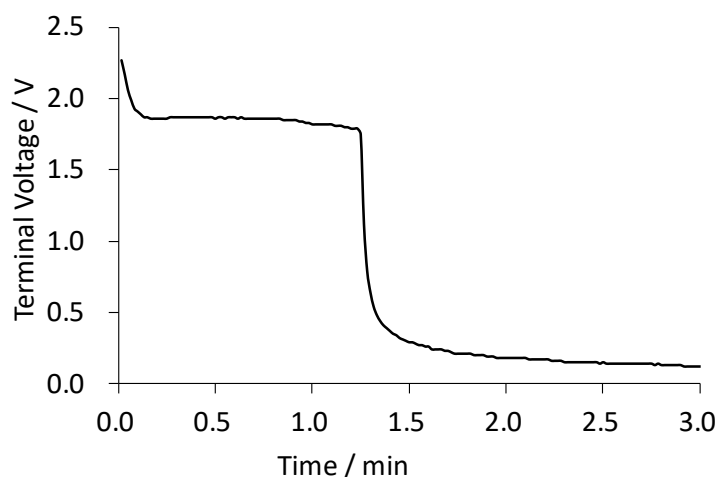


図 1.2.2 鉛蓄電池の放電曲線

電解質水溶液に 2.0 mol/L 硫酸水素ナトリウムナトリウムを用いて

4.0 V で 2 分間充電、50 Ω で放電を繰り返した際の 5 回目の放電における端子電圧

被覆されるため、端子電圧が急速に低下する¹¹⁾。これに対してアルカリマンガン電池やリチウムイオン電池では、端子電圧は充電後に高くなり、放電が進行すると徐々に低下する。したがってこれらの電池では、放電しない時の端子電圧を測定することにより、電池の残存放電容量を推定することができる。一方、鉛蓄電池では放電初期と終期の端子電圧に大きな差がないので、単なる電圧の測定では放電状態、電池の良し悪し、劣化の程度を把握することは困難である。そこで、硫酸水溶液の密度を測定することにより、電池の状態を把握する¹²⁾。

表 1.2.1 に鉛蓄電池の長所と短所を以下にまとめる。鉛蓄電池は、安価に作製することができ自動車用バッテリーやコンピューター用など比較的な大きな電力を必要とする場合に使用できることから、蓄電池の主流として活躍している。2019 年の日本における鉛蓄電池の生産額は 1712 億円であり、これは全電池の生産額の 21%を占めている。生産された鉛蓄電池の 65%が自動車用として利用されている¹³⁾。近年の自動車では、二酸化炭素排出量削減や燃費向上のため、充電制御システムやアイドリングストップシステムの採用が増えており、このような用途に適した自動車用鉛蓄電池の開発が進められている。また据置用では太陽光、風力発電システムと併用する電力貯蔵用などに用いられる鉛蓄電池の技術開発が活発に行われている¹⁴⁾。

表 1.2.1 鉛蓄電池の長所と短所

長所	<ul style="list-style-type: none"> ・原料の鉛が大量に採れるため、安価に生産することが可能 ・大きな起電力をもつため、大電流での放電が可能 ・電池劣化の原因となるメモリー効果がない
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・鉛が人体や環境に有毒 ・鉛を使用しているため重く、他の二次電池と比較してエネルギー密度が小さい ・電解質水溶液に硫酸を用いるため、取り扱いに注意が必要 ・過放電に弱く、過放電が発生すると性能が大きく低下し、回復しない ・極寒地では電解質水溶液の凍結・破損の危険性がある

一方で鉛は、遺伝性疾患のおそれの疑い、発がんのおそれの疑い、生殖能又は胎児への悪影響のおそれ、長期にわたる又は反復ばく露による臓器（造血系、肝臓、中枢神経系、末梢神経系、心血管系、免疫系）の障害等の有害性がある。鉛中毒の症状には、人格の変化、頭痛、感覚の消失、脱力、口腔内の金属味、歩行調節障害、嘔吐、食欲減衰、便秘、腹痛、高血圧、貧血などがある¹⁵⁾。ヒトや動物において、鉛は吸入あるいは経口摂取によって体内に吸収される。新生児や小児は、成人よりも鉛の吸収率が高い。吸入によって肺の奥深くに沈着した鉛は、最終的にはすべて吸収される。無機鉛化合物の皮膚からの吸収はほとんどない。一方、アルキル鉛などの有機鉛化合物は、気体状態で気道から吸収される。また、脂溶性のため細胞膜を通過しやすく、皮膚からも吸収される¹⁶⁾。

このように鉛は、人体および環境への負荷が大きい元素であることから他分野では使用が抑制されつつあるが、鉛蓄電池では現在でも広く用いられている。その大きな理由は、現状のリチウムイオン電池と比較して価格が 1/3～1/5 と安価であるとともに、大電流で放電が可能なためである。リチウム

イオン電池は、スマートフォンやパソコン用の小型電池には適した用途であるが、大型の電気自動車には高価なため、特殊な車以外には実用されにくい¹⁷⁾。一方で、鉛蓄電池はエンジン始動用の蓄電池として、現在も大きなシェアを占めている。そこで有毒な鉛が自然界に拡散しないようにするために官民共同で鉛のリサイクルシステムの構築が行われてきた。たとえば1993～1994年の鉛価格の下落によってバッテリーの不法投棄が社会的な問題となった折には、旧厚生省と旧通商産業省の依頼によって検討された「鉛リサイクルプログラム」によって鉛の回収率を95%以上に回復させた事例がある¹⁸⁾。現在では、使用済みの鉛蓄電池を回収し、リサイクルするシステムが構築されている。

教育現場においても、鉛蓄電池の実験を実施する際には、保護メガネ、手袋を着用したうえで、鉛を含む実験廃液、使用済み鉛電極は処理業者に依頼し、適切に処分する必要がある。

1.2.2 高等学校化学教科書等の記述

鉛蓄電池は、高等学校「化学基礎」の酸化と還元の単元において代表的な実用電池の例として扱われるほか、高等学校「化学」では電池の仕組みを酸化還元反応と関連付けながら学習する。表1.2.2に平成21年告示の学習指導要領に基づく高等学校「化学」の教科書における鉛蓄電池の充・放電に関する記述を示す。1社は化学反応式に注釈をつけるのみで、本文での充・放電に関する記述はなかった。もう1社では硫酸水溶液の濃度や密度に関する記述がないが、残りの3社には「充電によって、電極（と電解液）がもとの状態に戻って起電力が回復する。」という主旨の記述がある。なお、硫酸水溶液の密度を測定することにより鉛蓄電池の充・放電の状態がわかることが注釈として記載されている教科書は1社のみであった。また、3社の教科書に図1.2.3に示すような概念図が掲載されている。反応式（式1.2.6、式1.2.7）や概念図（図1.2.3）の記述から、生徒は硫酸が水溶液中で水素イオンと硫酸イオンに完全に電離すること、電極に硫酸鉛(Ⅱ)が付着することを認識する。

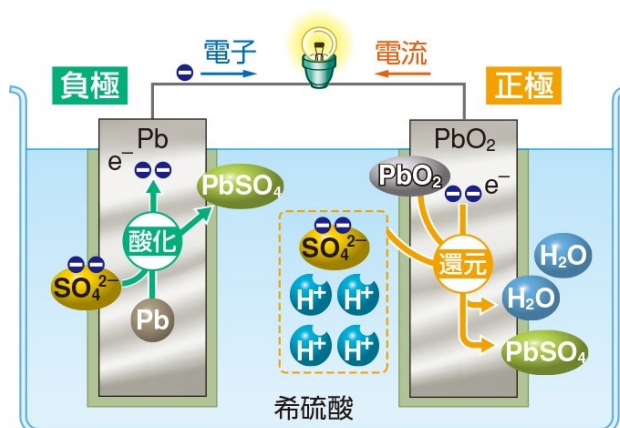
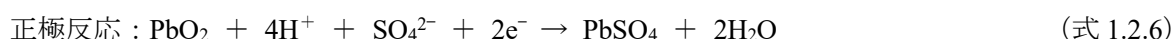


図 1.2.3 鉛蓄電池の概念図²⁴⁾

図の注釈として、「 PbSO_4 は水に溶けにくく、電極に付着したままで水溶液中には拡散しにくいので、逆反応（充電）をすることができる。」ことが記載されている。

表 1.2.2 高等学校化学の教科書における鉛蓄電池の充・放電に関する記述¹⁹⁻²³⁾

出版社	記述内容
A 社	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，ある程度放電した鉛蓄電池の負極・正極を，それぞれ外部の直流電源の負極・正極につないで，放電時とは逆向きに電流を流せば，鉛蓄電池を充電できる。このとき，両電極では，それぞれ放電時の逆向きの反応が起こり， <u>電極と電解液がもとの状態に戻って</u> 起電力が回復する。
B 社	放電時の反応は，次のようになる。 負極 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ <10> <small>硫酸の濃度低下 極板表面に付着（白色）</small> 正極 $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ <11> <small>硫酸の濃度低下 極板表面に付着（白色）</small> 充電のときは，式<10>，式<11>の反応が逆向きに起こる。
C 社	鉛蓄電池が放電すると，両極は，表面が水に難溶な白色の硫酸鉛(II)PbSO ₄ で覆われ，質量が増加する。また，硫酸が消費されて水が生じるので，電解液の硫酸の濃度は小さくなり，電圧が低下する。そこで，鉛蓄電池の負極・正極を，外部電源の負極・正極にそれぞれ接続して充電すると，式(8)，(9)の逆反応が起こり， <u>電極と電解液は元の状態に戻って</u> 起電力が回復する。
D 社	放電させると次の反応が起こり，両極とも水に溶けにくい白色の硫酸鉛(II)PbSO ₄ でおおわれてくる。 ある程度，放電した鉛蓄電池の正極・負極を，外部電源の正極・負極にそれぞれつなぎ，放電のときとは逆向きに電流を流すと，放電とは逆向きの反応が起こり， <u>極板の状態がもとにもどり</u> ，電圧が回復する。
E 社	鉛蓄電池の起電力は約 2.0 V であるが，放電を続けると，電圧が低下する。これは，放電によって，硫酸が消費されて希硫酸の密度が減少し，両極はしだいに白色の硫酸鉛(II)PbSO ₄ に覆われ，希硫酸と電極が接触しにくくなるからである。そこで，別の電源の負極と正極を，鉛蓄電池の負極と正極にそれぞれ接続し，放電の場合とは逆向きに電流を流すと，放電の場合と逆向きの反応が起こり， <u>両電極と希硫酸の密度はもとの状態にもどり</u> ，起電力が回復する。

※下線は筆者による。

1.2.3 鉛蓄電池に関する生徒実験

平成 21 年および平成 30 年告示の学習指導要領において、電池に関する単元における実験の題材として鉛蓄電池が挙げられている。これを受けて、3 社の教科書に実験または探究活動として鉛蓄電池の実験方法が記載されている。鉛蓄電池の生徒実験に関する代表的な実験条件を表 1.2.3 にまとめる。教科書²⁴⁻²⁶⁾や先行研究²⁷⁻²⁹⁾をもとに実験を行うと、硫酸鉛(II)が電極表面から剥離することで電解質水溶液が白濁する。このため充電を行っても、放電前に近い状態に戻すことができない(図 1.2.4)。しかし、この点を指摘している報告は筆者が調査した範囲内では見出せなかった。そこで本研究では、鉛蓄電池の電解質水溶液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いることで極板表面に生成した硫酸鉛(II)の剥離を防止して、より安全で教科書の記述通りの鉛蓄電池の観察が行える実験を開発した。

表 1.2.3 鉛蓄電池の生徒実験に関する実験条件の比較

	教科書 ²⁵⁾	教科書 ²⁴⁾	「化学と教育」誌 「実験の広場」 ²⁷⁾
希硫酸の濃度	約 3 mol/L	3 mol/L	約 3 mol/L
電極の大きさ	記載なし	30×150 mm	10×80 mm
容器	シャーレ	200 mL ビーカー	シャーレ
充電方法	電源装置約 6 V, 1 分間	電源装置または 9 V マンガン電池	電源装置または電池 6 V, 30 秒間

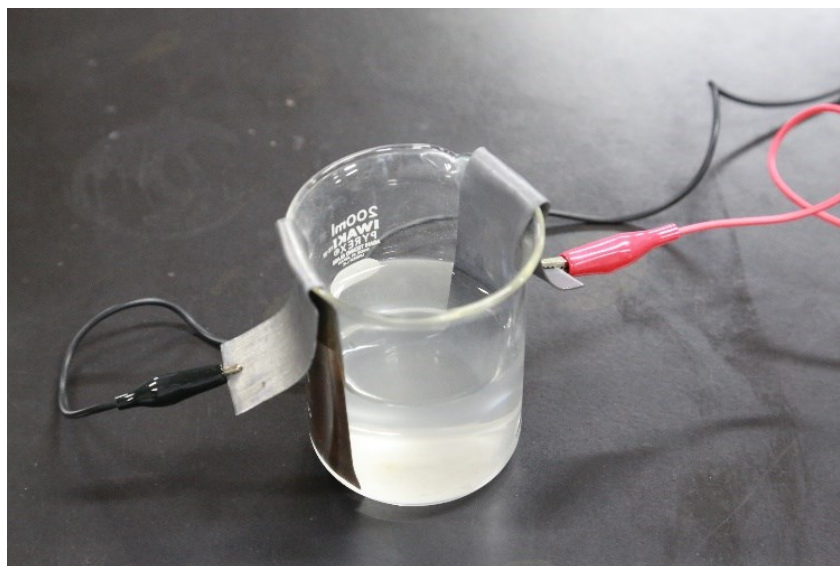


図 1.2.4 硫酸鉛(II)による電解質水溶液の白濁

教科書²⁴⁾の追試の様子。鉛板の大きさは 3.0×15 cm (教員用教授資料²⁴⁾に記載)、電極は 200 mL ビーカーに折り曲げて装着(電極間距離約 6 cm)。

1.3 銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導

1.3.1 表面処理・めっきの概要

表面処理技術の目的と役割は、材料の表面に新しい機能を加えることである。表面に与える機能として古くから付与されてきた装飾、防食の機能のほか、機械的機能（硬さ、耐摩耗性）、電気的性能（電気伝導性、磁気記録性）、光学的機能（光吸収性、光反射性）、物理化学的機能（耐薬品性、抗菌性、触媒性）などがある。これらの機能を与えるために、湿式めっき、塗装、アノード酸化、真空蒸着、レーザー処理などが用いられる。今日の生活に欠かせない携帯電話やコンピューターにはLSIなど電子部品を搭載したプリント基板が内蔵されているが、プリント基板やその上に搭載する電子部品の製造には、銅めっき、スズめっき、貴金属めっきなどの様々なめっき技術が用いられている。このようなめっきの技術がなければ、今日の我々の便利な社会生活が成立しないといっても過言ではない³⁰⁾。

湿式めっきには、電解めっきと無電解めっきがある。電解めっきの装置は、金属イオンを含む電解質溶液、陽極、陰極から構成され、電気分解により金属イオンから還元された金属原子を陰極上に析出させ、被膜を形成する。一方、無電解めっきは外部電源を用いずに金属めっき被膜を形成する技術である。素地金属の溶解に伴って遊離する電子によって溶液中の金属イオンが還元されて基板上に析出する置換めっきと、溶液中に含まれる還元剤が基板上で反応する際に放出する電子によって溶液中の金属イオンが還元され、金属被膜を形成する無電解めっきがある³¹⁾。置換めっきは、析出素地金属とめっき浴中の金属イオン種の標準電極電位の差により析出が進行するものである。たとえばアルミニウム表面に亜鉛を析出させるジンケート処理や、ニッケル表面に金を析出させる置換金めっきなどが実用化されている。また、高等学校化学において扱う銀鏡反応に代表される自己触媒型化学めっきは、浴中に存在する還元剤の触媒的酸化反応により生じる電子を金属イオンが受け取って還元析出するものである。ここで生成した金属単体が、反応自体を促進する自己触媒となる場合がある。たとえば銀鏡反応では生成した銀が反応の触媒となり、薄膜状の銀の生成を助長している。

1.3.2 スズめっきの工業的な製法

スズめっきは、優れたはんだ特性、展性、軟らかさ、腐食または退色に対する耐性などの特性を持つ。スズめっきの主な用途に、ブリキ板、食料品を取り扱う装置、電子製品、電気接点などがある。

スズは融点が232℃と低く溶融が容易であることから、溶融浸漬めっきが古くから行われていた³²⁾。現在では、均一なめっき被膜を得ることができるめっき浴が発明され、電解めっきが主流となっている。表1.3.1に電解スズめっきにおける電解質水溶液（以下、めっき浴）の代表的な組成を示す。酸性浴では、添加剤なしでは樹枝状またはウィスカー状のスズが析出し、均一な被膜が得られない。このときスズはスズ(II)イオンとして溶存しているが、空気酸化によりスズ(IV)イオンが生成すると加水分解により不溶性のメタスズ酸($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)が生じて、均一なめっき被膜の生成を妨げる³³⁾。なお酸性浴に含まれるクレゾールスルホン酸にはメタスズ酸の生成を抑制するはたらきがある。しかしこれら従来のめっき浴では酸性浴、中性浴ともにホルマリンを使用しているため、有害なホルムアルデヒド蒸気が飛散する可能性があるため、教育現場での利用は避けたい。

塩基性浴では、スズはスズ(IV)イオンとして溶存している。電気分解では陽極のスズからスズ(II)イ

オンが溶解する可能性があるが、スズ(II)イオンを用いると式 1.3.1 に示す不均化反応によりスポンジ状の金属スズが析出し、均一な被膜が得られない。したがって適切なめっき浴の管理が必要となり、教育現場での利用は現実的ではない。



表 1.3.1 代表的なスズ電解めっきの浴組成

	酸性浴 ³⁴⁾	中性浴 ³⁵⁾	塩基性浴 ³⁶⁾
浴組成	SnSO_4 0.14～0.23 mol/L H_2SO_4 0.8～1.6 mol/L クレゾールスルホン酸 0.13～0.18 mol/L 37%ホルマリン 3～8 cm ³ /L 光沢剤，分散剤	SnSO_4 0.2 mol/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.5 mol/L PEG-3000 3×10^{-4} mol/L 37%ホルマリン 0.6 cm ³ /L	$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 0.7 mol/L 遊離 KOH 0.39 mol/L CH_3COOK 0～0.15 mol/L
操作条件	浴温度 10～20 °C 電流密度 0.5～5 A/dm ²	浴温度 50 °C 電流密度 1～2 A/dm ²	浴温度 75～90 °C 電流密度 3～15 A/dm ²

無電解スズめっきは、置換タイプ（酸性，塩基性），還元タイプに分けられる（表 1.3.2）。酸性置換タイプとして硫黄系錯化剤を使用した浴があり，液晶ディスプレイ，プラズマディスプレイの銅配線めっきに使用される。工業用に用いられる無電解スズめっきのほとんどがこのタイプである。塩基性置換タイプの例としてアルミニウム合金用にスズ酸カリウムと水酸化カリウムを使用する浴があり，自動車用エンジンやエアコンコンプレッサー内部部品のめっきに利用される。

表 1.3.2 代表的なスズ無電解めっきの浴組成 ³⁷⁾

	酸性置換タイプ	塩基性置換タイプ	還元タイプ
浴組成	Sn^{2+} 0.15～0.40 mol/L 酸 1.00～2.00 mol/L 酸化防止剤 0.50～1.00 mol/L 硫黄系錯化剤 1.00～2.50 mol/L 界面活性剤 適量	$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ 0.20 mol/L KOH 0.02 mol/L	Sn^{2+} 0.08 mol/L クエン酸ナトリウム 0.30 mol/L 界面活性剤（両性） 0.60 mol/L 亜鉛粉 0.08 mol/L
操作条件	浴温度 50～65 °C pH 1 以下	浴温度 55～65 °C pH 12～13	浴温度 40 °C pH 5 下地処理 パラジウム置換

1.3.3 スズ・青銅めっきに関する生徒実験

高等学校化学では、金属の利用例として、黄銅、青銅、白銅、マンガン鋼、ニクロム、ジュラルミン、ステンレス鋼、無鉛ハンダ、MK 鋼、チタン合金、形状記憶合金、アモルファス合金、超電導合金などの合金、金属の腐食を防ぐ方法としてクロムめっき、鉄の表面に亜鉛めっきを施したトタン、鉄の表面にスズめっきを施したブリキなどについて学習する。

めっきや合金に関する教育用実験は数多く報告されている³⁸⁻⁴⁰⁾。古くから知られている”Copper into Gold: The Alchemist’s Dream”と呼ばれる実験では、6 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液に亜鉛粉末と銅板を入れ、加熱することにより銅板に亜鉛めっきを施す。その後、銀色の銅板をガスバーナーで加熱することにより、金色の黄銅めっきに誘導する⁴¹⁾。さらに、安全性の観点から水酸化ナトリウム水溶液の代わりに 6 mol/L 塩化亜鉛水溶液を用いるなどの実験方法を改良した報告も行われている⁴²⁻⁴⁴⁾。この実験では銅板の色が光沢のある銀色から金色へと変化し、あたかも銅→銀→金という金属の変化に見えるので、表題のような名称がある。生徒にとってはきわめて魅力的な実験であるが、実験後の亜鉛粉末は活性が高く、ろ過後に空気中の酸素と反応して酸化発熱による蓄熱の結果、発火する事故例が報告されている⁴⁵⁾。なお亜鉛粉末は消防法第 2 類危険物（火災により着火しやすい固体又は 40 °C 未満の比較的低温で引火しやすい固体）に指定されている。

スズ・青銅めっきの生徒実験に関する先行研究の内容を表 1.3.3 にまとめる。1992 年、Bassam. Z. Shakhshiri は銅板表面にスズめっきを作製し、加熱により青銅めっきへと誘導する生徒実験を報告したが、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液の突沸や飛散など操作上の危険が懸念される⁴⁶⁾。また 1999 年に 5 mol/L 塩化スズ(II)水溶液中でスズ板と銅板を接触させると、銅板にスズが析出することが報告された⁴⁷⁾。

2015 年に堀、井上がめっき液に塩化スズ(II)と陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（以下 SDS と記す、図 1.3.1）を含む塩酸酸性水溶液を用いることで、銅製タワシ表面へのスズの析出が促進されることを報告した⁴⁸⁾。この研究では、6 種類のスルホン酸塩または硫酸モノエステル塩を用

表 1.3.3 スズめっきと青銅めっきへの誘導に関する実験条件の比較

	Chemical Demonstrations ⁴⁶⁾	「化学と教育」誌 ⁴⁸⁾
スズめっき 浴組成	粒状スズ 25 g 3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 25 mL	スズ粉末 4 g 3 mol/L 塩酸 20 mL 塩化スズ(II)二水和物 0.44 mmol SDS 0.22 mmol
操作条件	浴温度 沸騰 反応時間 3～5 分	浴温度 70°C 反応時間 5 分
素材	1983 年以前の米国 1 セント硬貨	銅製タワシ
青銅めっきへの 誘導方法	ガスバーナーの炎の青色の部分でひっくり返しながら均一に加熱。	ガスバーナー（炎の大きさ約 4 cm）の外炎をくぐらせるようにゆっくり往復

いてめっき量の比較を行っており、SDSを用いた場合に、有意にめっき量が増加した（図1.3.2）。これはSDSの添加によりめっき液中のスズ（II）イオンが安定化されたとともに、酸化還元電位の変化によってめっきに伴う電子の移動が効率的に行われたためであると考えられる。この方法による実験では、加熱時に発生する塩化水素をトラップするために試験管の口を脱脂綿で覆い、これを輪ゴムで固定して飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をしみ込ませていた。しかし、スズめっきされた銅製タワシを試験管から取り出す際に、実験室に塩化水素が漏出するという問題点があった。以上のような状況を踏まえて本研究では、めっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いてより安全に銅板にスズめっきを施し、青銅めっきへと誘導する実験を開発することを試みた。

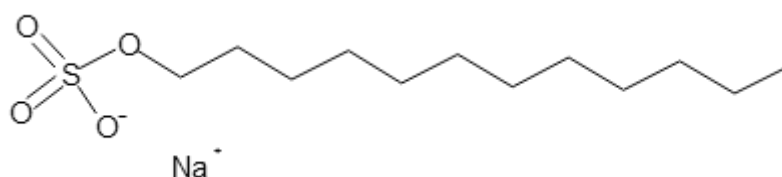


図 1.3.1 ドデシル硫酸ナトリウム

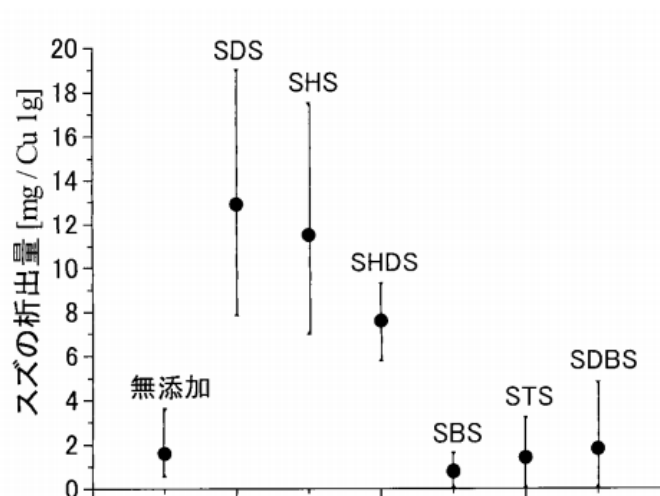


図 1.3.2 めっき浴への添加剤の比較¹⁻⁴⁸⁾

ヘキシル硫酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$: SHS)

ヘキサデシル硫酸ナトリウム ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3\text{Na}$: SHDS)

ベンゼンスルホン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$: SBS)

p-トルエンスルホン酸ナトリウム ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$: STS)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$: SDBS)

1.4 博士論文の構成

以下に博士論文における各章の概要を記す。

第2章では、「電解質水溶液に硫酸水素ナトリウムを用いた鉛蓄電池」について報告する。鉛蓄電池は、日常生活や社会で利用されている代表的な二次電池であり、高等学校化学における教材としての重要性が高い。しかし、電解質水溶液に硫酸水溶液を用いる従来の実験方法では、教科書に記載されている理論通りの観察をすることが難しい。硫酸水溶液を用いる鉛蓄電池では、電解質水溶液の大部分を硫酸水素イオンが占める。そこで、高等学校化学基礎において酸性塩として扱う硫酸水素ナトリウム水溶液を用いたところ、①放電後に生成する硫酸鉛(Ⅱ)が電極表面から剥離しにくく、電解質水溶液の白濁が起こりにくい、②充・放電時の電極の色の変化が顕著で観察しやすいということを見出した。あわせて高等学校、教員を対象にした研修会での実践結果をもとに、教材としての有用性を見出した結果についても報告する。

第3章では、「銅板のスズめっきと青銅メッキへの誘導」について報告する。先述のとおり、従来の実験教材としてのスズめっき浴は、強酸性、強塩基性であることから実験室環境への負荷と操作上の危険性があった。そこでめっき浴の溶質に硫酸水素ナトリウムを用いたところ、塩化水素を用いた場合と比較して、濃度を1/30に設定してもスズの析出量が1.2倍となることを見出した。また硫酸水素ナトリウム以外に、不揮発性の溶質である4種類の塩を用いためっき浴を用いてスズの析出量を検討した結果と、得られた知見を活用した高等学校、教員対象の研修会での実践結果をもとに、教材としての有用性を検討した結果についても述べる。

1.5 参考文献

- 1) 文部科学省, 高等学校学習指導要領(平成30年告示)解説理科編理数編, 実教出版社, **2019**, p.11.
- 2) 文部科学省, 高等学校学習指導要領(平成30年告示)解説理科編理数編, 実教出版社, **2019**, pp.82-112.
- 3) 田中勝久, 高橋雅英, 安部武志, 平尾一之, 北川進, シュライバー・アトキンス無機化学(上)第6版, 東京化学同人, **2016**, pp.486-487.
- 4) 関東化学株式会社, 安全データ, http://products.kanto.co.jp/products/denshi/pdf/denshi_sdsjhydrochloricacid01.pdf (2021年6月16日参照)
- 5) 竹原善一郎, 電池-その化学と材料, 大日本図書, **1988**, p.50.
- 6) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.587.
- 7) 小澤昭弥, 櫻岡秀樹, 最新鉛電池低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社, **2010**, p.5.
- 8) 渡辺 正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 基礎化学コース電気化学, 丸善, **2001**, pp.156-157.
- 9) 日本電池株式会社, 最新実用二次電池—第2版—その選び方と使い方, 日刊工業新聞社, **1999**, p.198.
- 10) Michael J. Smith, António M. Fonseca, and M. Manuela Silva, *Journal of Chemical Education* **2009**, 86, 357.

- 11) 日本電池株式会社, 最新実用二次電池—第2版—その選び方と使い方, 日刊工業新聞社, **1999**, p.213.
- 12) 小澤昭弥, 櫻岡秀樹, 最新鉛電池 低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社 **2010**, pp.63-64.
- 13) 電池工業会, 電池の総生産, https://www.baj.or.jp/statistics/mechanical/01_new.html (2021年6月16日参照)
- 14) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.589.
- 15) 国産化学株式会社, 安全データシート 鉛, <http://www.kokusan-chem.co.jp/sds/D002990-1.pdf> (2021年6月16日参照)
- 16) 内山巖雄, 東 賢一, モダンメディア **2009**, 55, 91.
- 17) 小澤昭弥, 櫻岡秀樹, 最新鉛電池 低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社 **2010**, p.13.
- 18) 増田剛志, 大蔵隆彦, 中村 崇, 資源と素材 **2004**, 120, 60.
- 19) 竹内敬人, ほか20名, 改訂 化学, 東京書籍, **2017**, p.110.
- 20) 木下 實, 大野公一, ほか18名, 化学 改訂版, 実教出版, **2017**, p.103.
- 21) 齋藤 烈, 藤嶋 昭, ほか19名, 化学 改訂版, 啓林館, **2017**, p.103.
- 22) 辰巳 敬ほか16名, 改訂版 化学, 数研出版, **2017**, p.126.
- 23) 山内 薫ほか22名, 改訂 化学, 第一学習社, **2017**, p.106.
- 24) 辰巳 敬ほか16名, 改訂版 化学, 数研出版, **2017**, p.200. 実験方法に関する詳細な記述は, 辰巳 敬ほか19名, 改訂版 化学 教授資料, 数研出版, **2017**, p.308.
- 25) 山内 薫ほか22名, 改訂 化学, 第一学習社, **2017**, p.108.
- 26) 木下 實, 大野公一, ほか18名, 化学 改訂版, 実教出版, **2017**, p.177.
- 27) 吉田尚幸, 化学と教育 **2010**, 58, 524.
- 28) 風間清光, 齋藤正文, 化学と教育 **1993**, 41, 244.
- 29) 田口誠一, 化学と教育 **2018**, 66, 292.
- 30) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.505.
- 31) 電気鍍金研究会, 次世代めっき技術—表面技術におけるプロセス・イノベーション—, 日刊工業新聞社, 2004, p.36.
- 32) Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong, *Inorganic Chemistry Sixth Edition*, Oxford University Press, **2014**, p.382.
- 33) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.515.
- 34) 表面技術協会編, 表面技術便覧, 日刊工業新聞社, **1998**, p.250.
- 35) 園田 司, 杉本 護, 縄舟秀美, 水本省三, 表面技術 **1989**, 40, 306.
- 36) めっき技術便覧, めっき技術便覧編集委員会編, 日刊工業新聞社, **1971**, p.262.
- 37) 山村岳司, 表面技術 **2015**, 66, 443.
- 38) F. A. Rohrman, *Journal of Chemical Education* **1936**, 13, 53.
- 39) K. Gallagher, C. R. Cantor, *Journal of Chemical Education* **1978**, 55, 660.

- 40) C. J. Donahue, A. Marini, C. Savu, H. Yehya, *Journal of Chemical Education* **2019**, 96, 2279.
- 41) L. R. Summerlin, L.L. Ealy, *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers*, 2nd ed., American Chemical Society, Washington, DC, **1988**, Vol. 1, pp. 137-138.
- 42) J. Robinson, W. Brass. Morris, *Journal of Chemical Education* **1994**, 71, 996.
- 43) 吉田 工, 化学と教育 **2001**, 49, 791.
- 44) E. Vitz, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85, 1381.
- 45) 平山雅晴, *Safety & Tomorrow* **2017**, 176, 22.
- 46) B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*, University of Wisconsin, Madison, WI, **1992**, Vol.4, p.264.
- 47) 東京都立城東高等学校, 第 41 回日本学生科学賞全集, 日本家庭教師センター学院, **1991**, 61.
- 48) 堀 葉月, 井上正之, 化学と教育 **2010**, 63, 508.

第2章 電解質水溶液に硫酸水素ナトリウムを用いた鉛蓄電池

2.1 研究の背景と目的

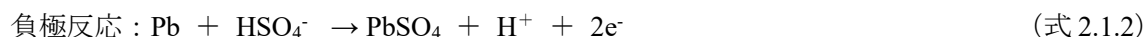
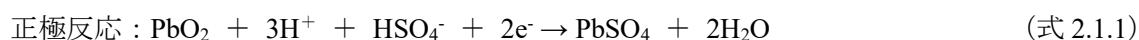
2018年告示の高等学校学習指導要領解説（理科編理数編）「化学」では、「電池」の単元において扱う実験の一例として鉛蓄電池の作製を挙げている¹⁾。高等学校化学の教科書には一般的に以下のような鉛蓄電池の作製方法が記載されている²⁾。

- (1) 空の 200 mL ビーカーに、2 枚の鉛板を固定する。このとき、2 枚の板が接触しないようにする。
- (2) ビーカーに半分ほどの 3 mol/L 硫酸を入れる。ワニ口クリップで電極をつけ、電源（または電池）に接続し、充電を開始する。
- (3) 接続と同時に細かい気泡が発生していることを確認し、数分間充電する。
- (4) 電源（または電池）の接続を切り、豆電球、電子ブザーなどを接続して放電させる。

現在の高等学校化学の教科書で最初に学習する電池はダニエル電池である³⁾。一次電池であるダニエル電池を作製する場合は、リード線、電池、豆電球またはモーターのほか、2種類の金属板（亜鉛板と銅板）、2種類の電解質水溶液（硫酸亜鉛水溶液と硫酸銅（II）水溶液）、隔膜としてセロハンなどの半透膜または素焼きの板あるいは塩橋が必要となる。これに対して鉛蓄電池の実験では金属板 1 種類（鉛板）と電解質水溶液 1 種類（硫酸水溶液）の準備で済む。市販の鉛蓄電池では鉛粉と硫酸水溶液等を混合して作製したペーストから電極を作製しているが、教育現場では、教材として鉛蓄電池を作製し、観察することが目的であるため、上記のように実験用に販売されている鉛板を用いることが多い。この電池実験用鉛板は、教材取扱業者から容易に入手することができる。このように鉛蓄電池の実験は、準備物が少なく、簡単な構造であるにも関わらず容易に二次電池を作製することができるため実験教材として有用である。

教科書⁴⁾や先行研究⁵⁻⁷⁾をもとに鉛蓄電池を作製して放電の実験を行うと、放電の生成物である硫酸鉛(II)が電極表面から剥離して電解質水溶液が白濁する。このため電解質水溶液中の硫酸が充・放電を繰り返す度に減少し、充電を行っても電解質水溶液を放電前に近い状態に戻すことができず、教科書に記載された通りの実験結果が得られないという問題点がある。本研究では特にこの問題点に着目し、その改善のための検討を行った。

高等学校化学の教科書には、硫酸イオンを用いた鉛蓄電池の反応式が記されている⁸⁾。しかし、鉛蓄電池に用いる 4 mol/L の硫酸水溶液では、陰イオンの 99.7%以上が硫酸水素イオンである。これを踏まえて、日本化学会「化学と教育」誌⁹⁻¹⁰⁾、アメリカ化学会「Journal of Chemical Education」誌¹¹⁻¹³⁾、専門書¹⁴⁻¹⁶⁾、鉛蓄電池製造会社のテクニカルレポート¹⁷⁾、海外の高等学校レベルの教科書¹⁸⁾、電気化学便覧¹⁹⁾、には、硫酸水素イオンが反応する次の反応式が記載されている。



市販の鉛蓄電池に硫酸水溶液が使用される理由は、硫酸が安価であること、濃硫酸の濃度が 18 mol/L であることから希釈によって容易に約 4 mol/L 硫酸水溶液を調製することが可能であること、硫酸の電気伝導度が 25 °C で $1.04 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と高いため硫酸水溶液を用いることで鉛蓄電池の内部抵抗が小さく、電圧が高い電池を作製することができるためである²⁰⁾。

実験教材としての鉛蓄電池について、2010 年に堀江が鉛蓄電池の電解質水溶液に硫酸水溶液、硫酸水素ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液を用いて、pH が小さいほど開放電圧が大きくなることを報告している²¹⁾。また 2015 年に島田らは、電解質水溶液に硫酸ナトリウム水溶液を用いて、電子メロディー、各種モーターおよび LED 電球の作動状態、端子電圧の値を報告した²⁻²²⁾。しかしこれらの報告は開放電圧や端子電圧の測定等の簡易な性能評価にとどまっており、電気化学的に詳細な検討は行われていない²¹⁻²²⁾。鉛蓄電池に関する実験教材としてマクロスケール化や簡便な実験方法などの報告例があるが、電解質水溶液や電極を観察するという観点から十分に検討されている報告は、筆者が調査した範囲では見出されなかった。

式 2.1.1 および式 2.1.2 は、鉛蓄電池の活物質として、硫酸水素ナトリウムを用いることができることを示唆している。式 2.1.1 および式 2.1.2 とネルンストの式から、鉛蓄電池の起電力は、硫酸水素イオンの濃度（活量）が大きいほど高くなると考えられる。一方で硫酸水素ナトリウムの溶解度は 25 °C のとき 28.5 g/100g 水であることから、室温で実験を行う際には、2 mol/L を超える水溶液を調製することができない。したがって、市販の鉛蓄電池ほどの電圧（約 2 V）を生じさせることはできないと予想される。しかし硫酸水素ナトリウムは固体試薬であるため、試薬の管理、溶液調製が行いやすく、溶液が衣類等に付着した場合にも、硫酸の場合のような衣類の損傷が起こりにくい。これらの特徴は、高等学校化学における実験教材用試薬として大きなメリットである。硫酸水素ナトリウムは、金属の表面処理や、食品添加物として利用されている物質であり、高等学校化学基礎「塩の分類」の単元において、酸性塩として学習する²³⁾。また、高等学校化学では塩の水溶液の性質を学習する際に、硫酸水素ナトリウムが式 2.1.3、式 2.1.4 のように電離することから、水溶液が酸性を示すことを学習する。



無機化学分野においては塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて加熱することで、硫酸水素ナトリウムと塩化水素が生成することを学習する（式 2.1.5）。このように硫酸水素ナトリウムは、高等学校化学の分野で、一般的に学習される物質である。



以上のような背景から、筆者は硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる鉛蓄電池を作成し、硫酸水溶液を用いる鉛蓄電池との電気化学的な性能の比較（2 章 3 項）、他の電解質水溶液を用いた場合との比較（2 章 4 項）、電極表面の解析（2 章 5 項）を行った。*

2.2 電気化学的な性能の比較

本研究では以下のように鉛蓄電池を作製し、電池性能を比較した。鉛板（45×150×0.80 mm，純度 99 mass%以上，ナリカ）2枚を電極板ホルダー（ナリカ）に差し込み、100 mL の電解質水溶液が入った 100 mL ビーカーに浸した（通常，100 mL 用の器具に 100 mL の溶液を入れることは不適切であるが，本実験では，極板と電解質水溶液との接触面積を最大にするために行った）。このとき，電極間距離を 2.0 cm，水溶液に浸る電極の長さを 4.5 cm（浸漬面積 20.3 cm²）とした。この装置を 25.0 °Cに設定した循環式恒温水槽 WBX-270（アズワン）に浸し，直流電源装置 NF-2L（ケニス）に接続したうえで，4.0 V で 2 分間通電後，50 Ω 抵抗を接続して放電した（図 2.2.1）。

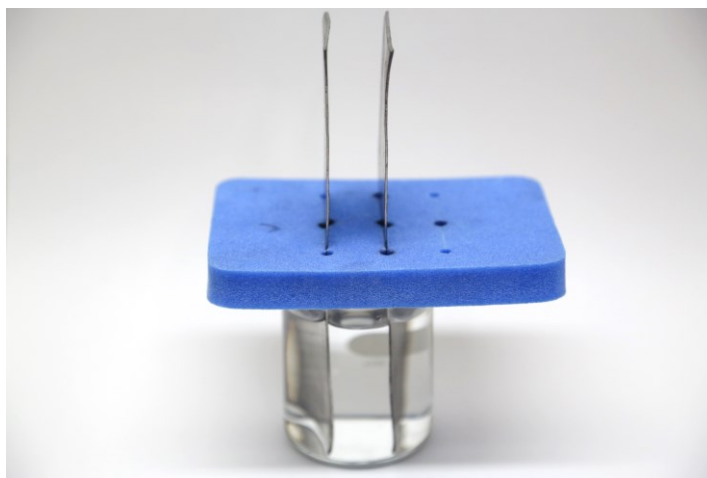


図 2.2.1 実験に使用した鉛板，電極板ホルダーおよびビーカー
学校現場での実験操作を想定し，鉛板は市販品を成型，前処理せずに用いた。

2.2.1 起電力と端子電圧の測定

【実験方法】

電解質水溶液に 2.0 mol/L 硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた鉛蓄電池における起電力と 50 Ω 抵抗接続時の端子電圧を比較するために，電池を 25.0 °Cに設定した循環式恒温水槽 WBX-270（アズワン）に浸し，ポテンショスタット/ガルバノスタット HA-151B（北斗電工），参照電極には Ag/AgCl 電極（内部溶液：飽和塩化カリウム水溶液）（北斗電工）を用いて測定を行った。4.0 V で 2 分間充電後，50 Ω 抵抗で放電を繰り返し，起電力（抵抗なし）を測定した。また，6 回目の充電時，充電後に 50 Ω 抵抗を接続した際の端子電圧を測定した。なお，本実験では学校現場での実施を想定し，電源装置や乾電池を用いて制御が容易な電圧一定の条件で充電を行った。

【結果と考察】

図 2.2.2 に 2.0 mol/L 硫酸水溶液を用いた際の充放電曲線を示す（1～5 回目）。4.0 V で 2 分間充電後，約 2 V で放電している（50 Ω 抵抗接続時）。初期の放電では電極全体に十分に酸化鉛(IV)が生成していないため，放電時間が短くなった。種々の濃度の電解質水溶液を用いて充・放電を行い，安定した 5 回目の充・放電における端子電圧の時間変化を比較した（図 2.2.3）。端子電圧は，放電開始直後

に低下し、その後は徐々に低下した後、急速に低下した。これは、電極内部の電解質の減少や、極板における硫酸鉛(II)の被覆がおこる鉛蓄電池の、典型的な放電曲線が示す端子電圧の変化と一致する²⁴⁾。鉛蓄電池の放電容量は、不導体である硫酸鉛(II)が電極にどのように蓄積するかで決まる²⁵⁾。硫酸水素ナトリウム水溶液を用いたときに放電時間が短い原因として、後述のように放電時に電極表面に生成した硫酸鉛(II)が剥離しにくいため、電解質水溶液と活物質が有効に遮断されることが考えられる。

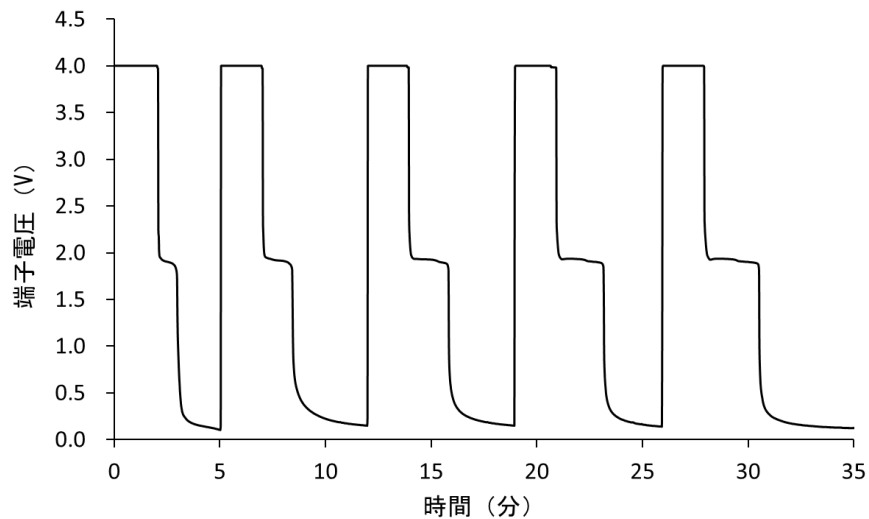


図 2.2.2 端子電圧の推移 (1 回目の充電から 5 回目の放電)
電解質水溶液は 2.0 mol/L 硫酸水溶液

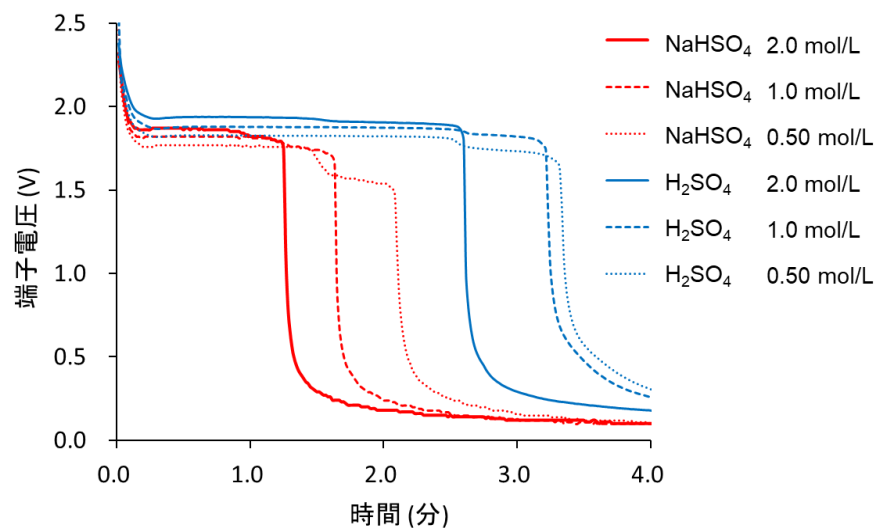


図 2.2.3 端子電圧の推移 (5 回目の放電)

2.0 mol/L 硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた鉛蓄電池の、6 回目の放電における起電力を表 2.2.1 に示す。硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液の起電力の差は 0.04 V であり、予期に反して両者はほぼ等しかった。

表 2.2.1 正極および負極の電位と起電力

電解質	正極電位/V	負極電位/V	起電力/V
H ₂ SO ₄	+1.484	−0.490	1.97
NaHSO ₄	+1.425	−0.503	1.93

2.2.2 サイクリック・ボルタンメトリー (CV) 測定

【実験方法】

鉛蓄電池の電解質水溶液を変えた場合に起きている化学反応を確認するために、硫酸水素ナトリウム水溶液、硫酸水溶液、硫酸ナトリウム水溶液の各 2.0mol/L 水溶液を用いた鉛蓄電池の CV 測定を行った。測定は、ポテンシostat/ガルバノスタット HA-151B（北斗電工）、関数発生器（ファンクションジェネレータ）HB-111A（北斗電工）、作用電極，対電極ともに鉛板（45×150×0.80 mm，純度 99 mass%以上），参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた（図 2.2.4）。電解質水溶液には 2.0 mol/L 硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液 100 mL，電位走査速度 10 mV/sec，走査範囲−1.2～2.1 V，温度 25.0 °Cで測定を行い，化成により電極全体に十分に酸化鉛(IV)が生成する 5 サイクル目を比較に用いた。

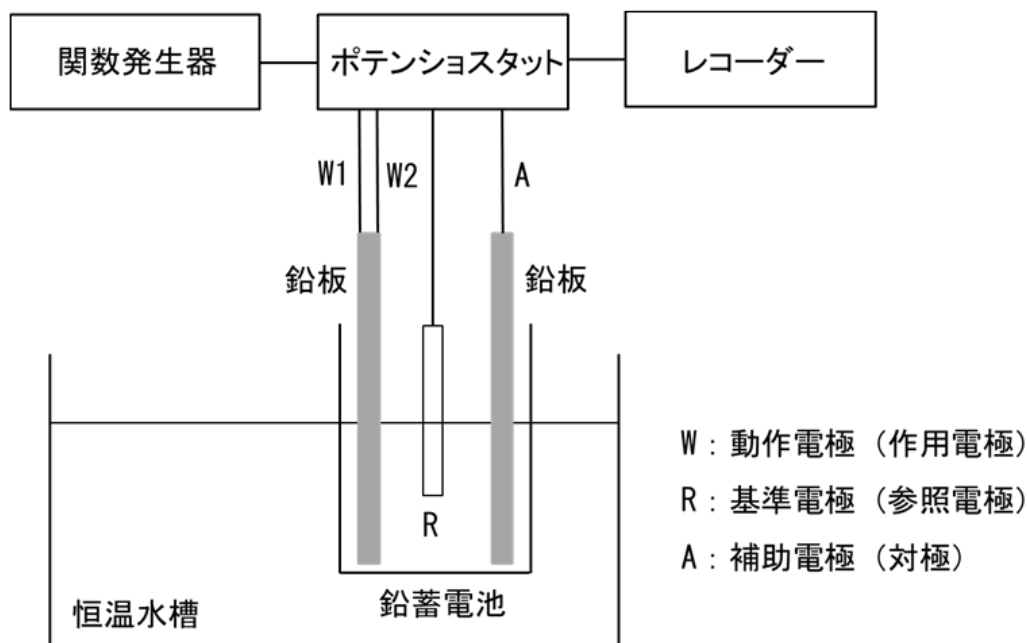


図 2.2.4 CV 測定の装置図

【結果と考察】

CV 測定の結果を図 2.2.5 に示す。硫酸水溶液、硫酸水素ナトリウム水溶液ともに①と④の硫酸鉛(II)の生成、③と⑦の硫酸鉛(II)の消失が確認できることから、鉛蓄電池として作用していることが示された²⁶⁾。硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合は、①、⑦の負極における Pb と PbSO₄ の変化では電位に差がなかった。しかし、③と④の正極における PbO₂ と PbSO₄ の変化では硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の電位が低くなっており、この傾向は 2.2.1 における起電力の測定結果と一致している。硫酸水素ナトリウム水溶液を、硫酸水溶液と硫酸ナトリウム水溶液を 1 : 1 で混合したものを見なすとすれば、硫酸ナトリウムを硫酸に混合したとしても、硫酸イオンには緩衝作用がないので強酸としての硫酸の性質は失われない。したがって、CV 曲線の硫酸（赤線）と硫酸水素ナトリウム（青線）では大きな違いがみられないと考えられる。

硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合には、④の電位（PbO₂→PbSO₄）を確認することができず、正極で硫酸鉛(II)が生成しなかった。また、硫酸ナトリウム水溶液は中性であるために、酸性水溶液である硫酸水溶液、硫酸水素ナトリウム水溶液を使用した場合よりも水素が発生しにくく、酸素が発生しやすいことが理解できる。先述のように、既に電解質水溶液として硫酸ナトリウム水溶液を用いる報告があるが、今回の CV の結果から鉛蓄電池として作用していないと考えられる。

また、図 2.2.5 中の③、⑥は、鉛蓄電池の化成工程である。化成とは、電極に生成した鉛(II)化合物を負極では鉛に還元、正極では酸化鉛(IV)に酸化する工程である。

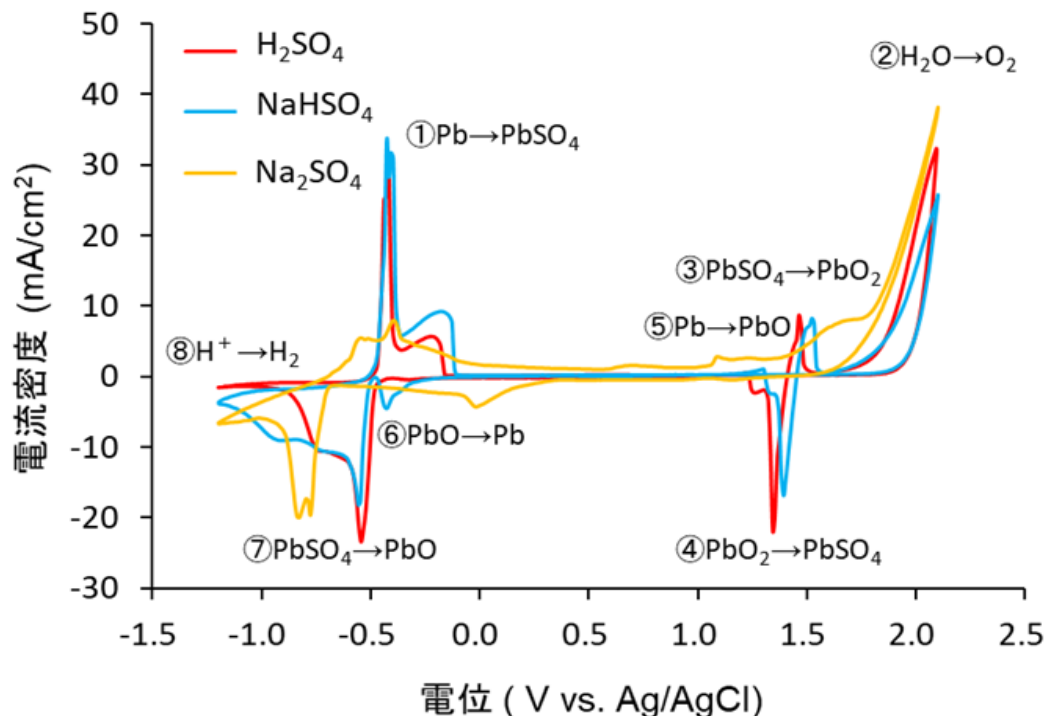


図 2.2.5 CV の測定結果（電位は Ag/AgCl 電極を基準）

2.3 電解質水溶液の検討

アルカリマンガン電池やリチウムイオン電池の放電曲線では、充電後電圧が高く、放電が進行すると、S字状態に電圧が低下する（図 2.3.1）²⁷⁾。したがって、開放電圧を測定することにより電池の残存放電容量を推定することができる。一方で鉛蓄電池では、放電初期と終期の電圧にあまり差がないため、電圧の測定では放電状態を確認することができない。また高等学校化学の教科書には「放電の場合とは逆向きに電流を流すと、放電の場合とは逆向きの反応がおこり、両電極と希硫酸の密度は元の状態にもどり、起電力が回復する。」と記載され、鉛蓄電池の充・放電の状態と電極や電解質水溶液の密度変化を関連付けて学習する²⁸⁾。そこで、2.0 mol/L 硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の、電解質水溶液の密度変化と硫酸鉛(II)の剥離による白濁について検討した。

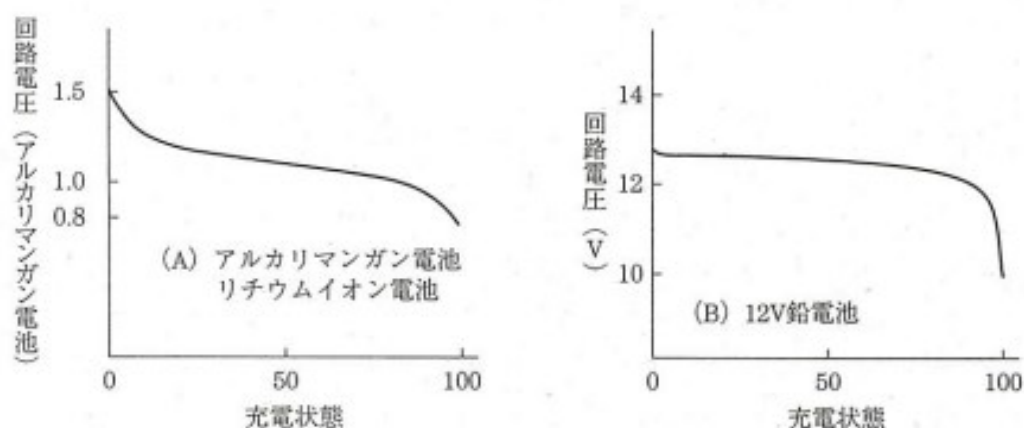


図 2.3.1 回路（端子）電圧の形状²⁻²⁷⁾

(A) アルカリマンガン電池 (B) 鉛蓄電池

2.3.1 電解質水溶液の密度の測定

【実験方法】

電解質水溶液の密度を求めるために、実験前および鉛蓄電池を 4.0 V で 2 分間充電を行った後と 50 Ω 抵抗で放電した後に、ビーカー中央部の水面下約 1 cm から水溶液 10.00 mL をホールピペットで採取し、精密電子天秤 AP125WD（島津）を用いて質量を測定した。

【結果と考察】

電解質水溶液の密度測定は、各々3回ずつ行い、測定値の平均値と最大値、最小値を示した（図 2.3.2）。

硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には硫酸鉛(II)の剥離が起こりにくいため、充・放電を繰り返しても、充電時および放電時における電解質水溶液の密度は概ね低下しなかった。このように硫酸水素ナトリウムを用いると充電によって電解質水溶液の密度が回復することから、充電の効果を密度

の観点からも検証できる。一方硫酸水溶液では、充・放電を繰り返すごとに密度が低下した。これは電極から硫酸鉛(II)が剥離するためであり、充電を行っても鉛蓄電池をもとの状態に戻すことができないことを示している。

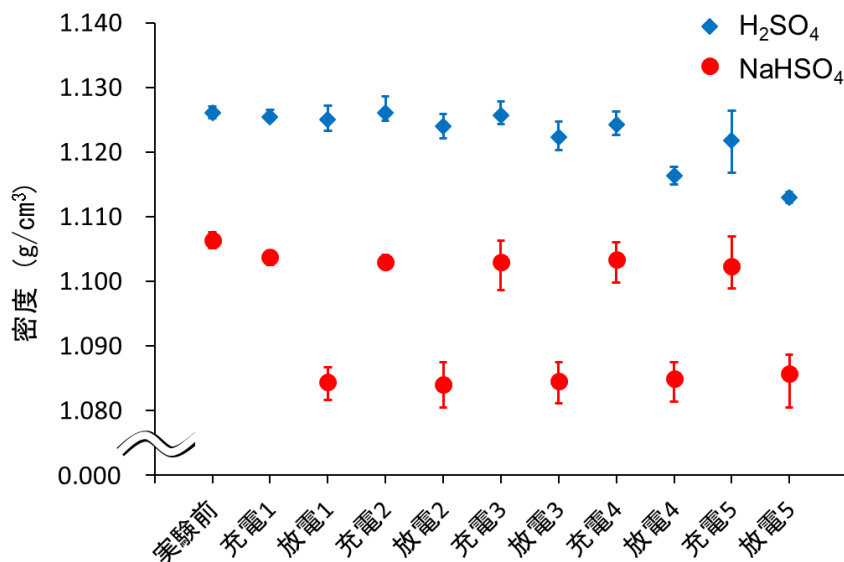


図 2.3.2 電解質水溶液の密度の変化

2.3.2 電解質水溶液の吸光度測定と実験後 3 時間経過した電解質水溶液の観察

【実験方法】

電解質水溶液の白濁について調べるために、4.0 V で 2 分間充電、50 Ω 抵抗で 1 回目、3 回目、5 回目の放電が終了した直後に、電解質水溶液の濁度の指標として日本工業規格 (JIS K1010:1998) が定める 660 nm における吸光度の変化を Thermo 社 GENESYS30 型可視吸光スペクトル計で測定した。

また、4.0 V で 2 分間充電して 50 Ω 抵抗で放電を 5 回繰り返した後、各電解質水溶液を 3 時間静置し、白色沈殿の様子を観察した。

【結果と考察】

吸光度測定は、各々 3 回ずつ行い、測定値の平均値と最大値、最小値を示した (図 2.3.3)。硫酸水溶液を用いた場合の方が、充・放電を繰り返すごとに吸光度の値が大きくなっていることから、電極から硫酸鉛(II)が剥離していると考えられる。

また、5 回目の放電終了後の電解質水溶液を 3 時間静置すると、ビーカーの底に白色固体が沈殿した (図 2.3.4)。硫酸水溶液を用いたときには沈殿が多く生じたが、硫酸水素ナトリウム水溶液では沈殿の生成量がどの濃度でも少なく、電極表面に生成した硫酸鉛(II)が剥離しにくいことが視覚的に確認できた。なお、市販の鉛蓄電池のペースト式電極は、Pb-Sb 合金などの格子に鉛または酸化鉛(IV)と希硫酸のペーストを塗布して作製されている。つまり、硫酸鉛(II)を多孔質内に取り込むことで、電極から剥離しないようにする工夫がされている。

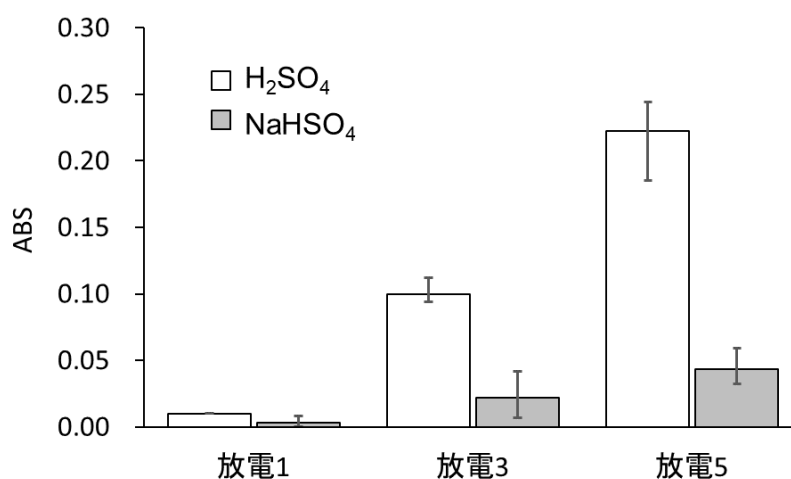


図 2.3.3 3 時間経過後の沈殿

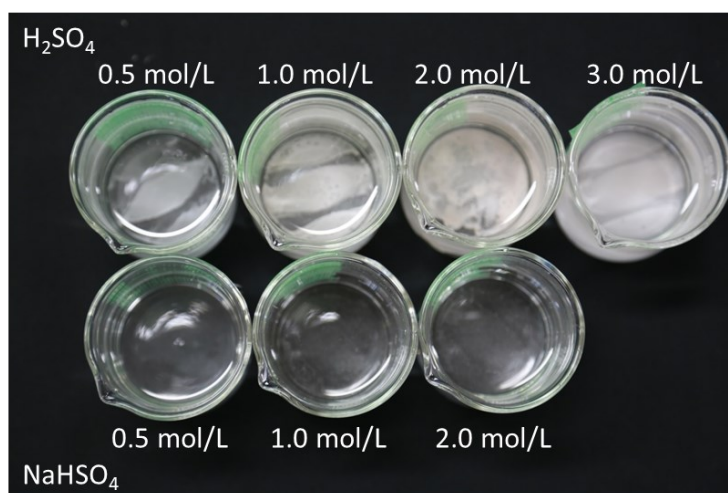


図 2.3.4 3 時間経過後の沈殿

2.4 電極表面の解析

先述のように、これまで教材用の鉛蓄電池における電極の変化については十分に検討されていない。そこで、電解質水溶液として 2.0 mol/L 硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の電極の変化を観察した。

2.4.1 SEM による電極の観察

【実験方法】

本実験で用いた鉛板と市販の鉛蓄電池に用いられる電極を比較するために、使用前の生徒実験用鉛板とバイク用開放式バッテリー 6N4-2A-4 (ジーエス・ユアサ) の鉛電極および、4.0 V で 2 分間充電と 50 Ω 抵抗で放電を繰り返し、5 回目の充・放電後に正極上に生成した固体を卓上電子顕微鏡 Miniscope TM3030 (日立ハイテク) で観察した。

【結果と考察】

電池実験用電極板の表面は凹凸が少なく平滑であるが、市販のバッテリーの電極は、隙間や凹凸が多く、表面を多孔質として表面積を大きくすることで硫酸鉛(II)を蓄積させる構造になっていることが観察できる（図 2.4.1, 図 2.4.2）。酸化鉛(IV)は粒子相互の結合が弱いので、正極では放電による生成物である硫酸鉛(II)の脱落を防ぐ極板構造が、電池性能向上のために必要となる²⁹⁾。市販のバッテリーの電極にはペースト式とクラッド式の2種類が使用されており、今回観察した極板はペースト式である³⁰⁾。つまり、硫酸鉛(II)は電極に付着し、水溶液中に拡散しにくいのではなく、市販のバッテリーは硫酸鉛(II)を多孔質内に取り込むことで電極に付着させ、電極から剥離しないようにする工夫がされている（図 2.4.3）。本研究は中等教育における生徒実験教材の開発を目的としているため、電池実験教材用として販売され、容易に入手可能であり、簡便な方法で鉛蓄電池の原理を観察・実験することができる鉛板を用いた。なお、ペースト式極板、クラッド式電極は実験教材用として販売されていない。



図 2.4.1 市販の二輪自動車用鉛蓄電池 6N4-2A-4（GS YUASA 製）の電極

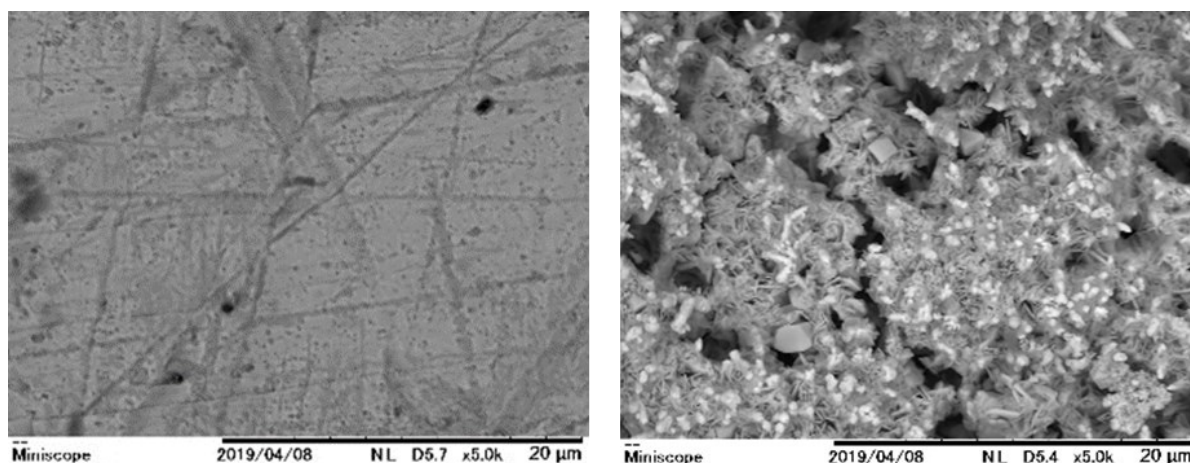


図 2.4.2 使用前の電極の電子顕微鏡写真

(a) 電池実験用電極板 鉛板（ナリカ） (b) バッテリー6N4-2A-4 の鉛電極

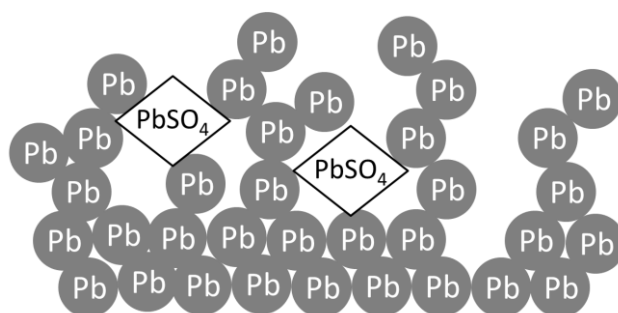


図 2.4.3 電極表面の多孔質構造の模式図（市販の鉛蓄電池）

放電後の電極表面の観察では、硫酸水溶液を用いた場合には立方体に近い形状の大きい結晶が生成していた。これに対して硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には、細長く小さい結晶が密に生成していた（図 2.4.4）。電解質水溶液の相違による結晶の大きさの違いは、放電前と放電後で共通に見られた。この緻密さが、電極表面の生成物が剥離しにくい原因と考えられる。後述の XRD の結果から、視認できるこの結晶は酸化鉛(IV)であり、放電後には酸化鉛(IV)の表面を硫酸鉛(II)が覆っていると考え

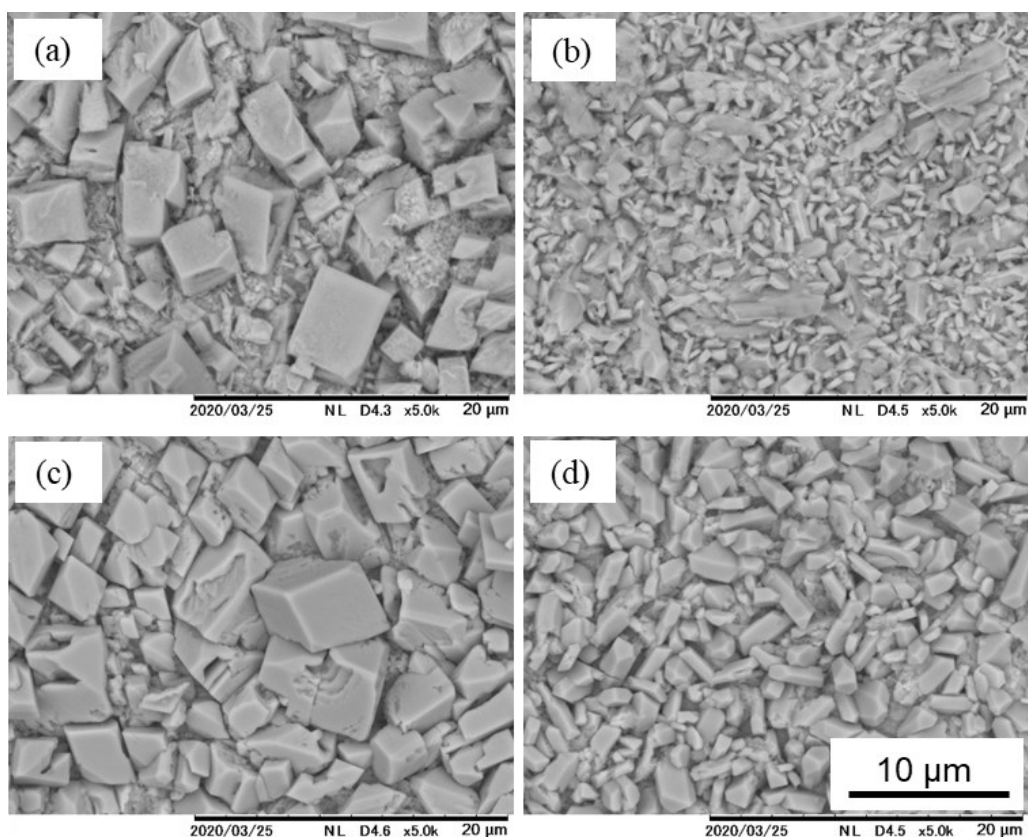


図 2.4.4 充・放電後の正極の電子顕微鏡写真

- | | |
|---------------|----------------------|
| (a) 硫酸水溶液 充電後 | (b) 硫酸水素ナトリウム水溶液 充電後 |
| (c) 硫酸水溶液 放電後 | (d) 硫酸水素ナトリウム水溶液 放電後 |

られる。また今回、硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液の比率を変えた電解質水溶液を用いて鉛蓄電池を作製した場合、硫酸水素ナトリウム水溶液の比率が大きいほど細長く小さい結晶の割合が増加することを確認した（図 2.4.5）。

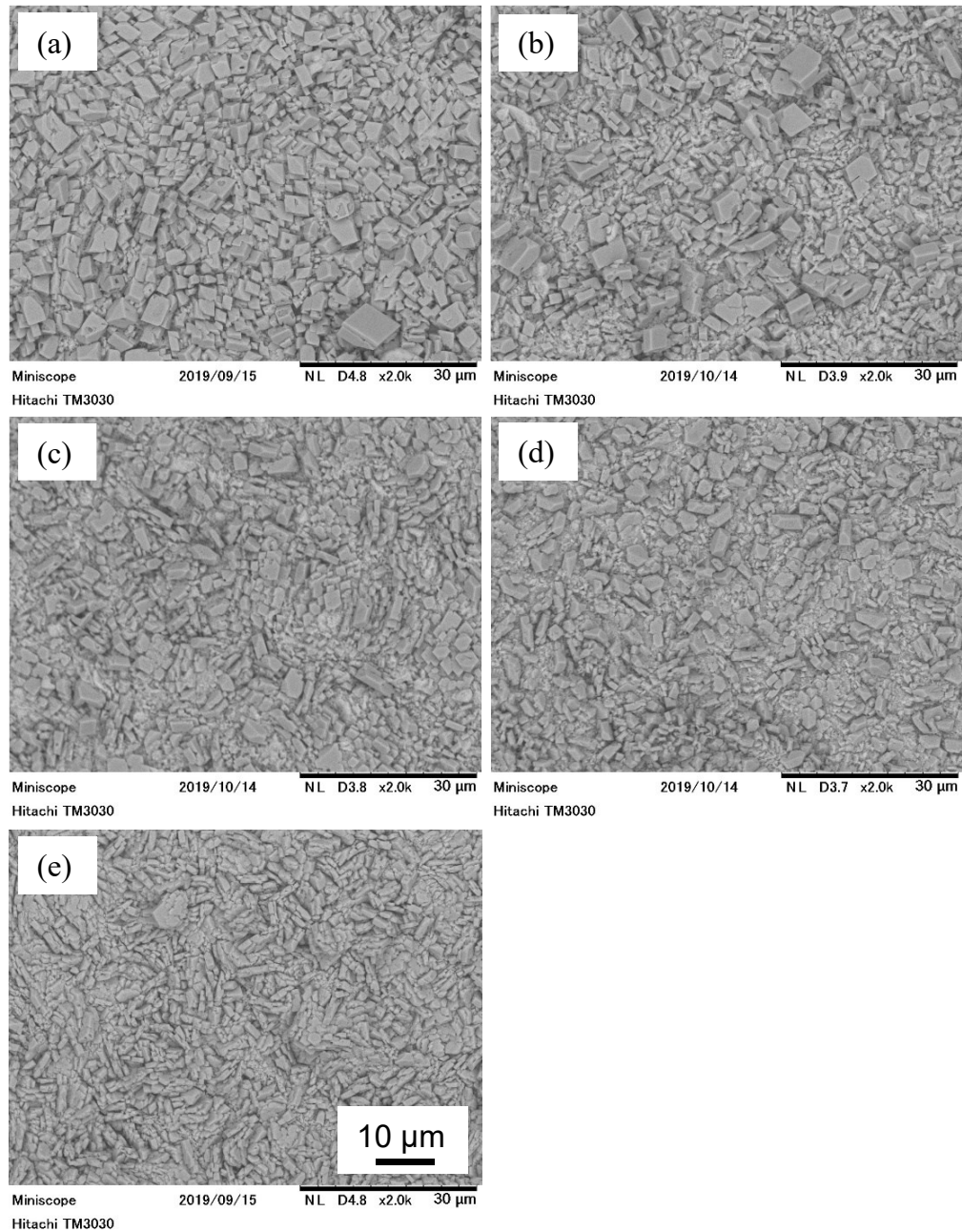


図 2.4.5 放電後の正極の電子顕微鏡写真

- (a) 硫酸水溶液 100%
- (b) 硫酸水溶液 75%，硫酸水素ナトリウム水溶液 25%
- (c) 硫酸水溶液 50%，硫酸水素ナトリウム水溶液 50%
- (d) 硫酸水溶液 25%，硫酸水素ナトリウム水溶液 75%
- (e) 硫酸水素ナトリウム水溶液 100%

2.4.2 X 線回折 (XRD) による電極表面の結晶の同定

【実験方法】

4.0 V で 2 分間充電した後に 50 Ω 抵抗を用いて放電を繰り返し、5 回目の充・放電後の電極について、全自動多目的 X 線回折装置 Smart Lab (Rigaku) を用いて XRD 測定を行った。

【結果と考察】

正極の酸化鉛(IV)には電気化学的な挙動が異なる直方晶系の α - PbO_2 と正方晶系の β - PbO_2 が知られている³¹⁾。XRD の測定の結果、硫酸水溶液を用いた場合には α - PbO_2 と β - PbO_2 の混合物が、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には β - PbO_2 が生成したと考えられる (図 2.4.6)。電解質水溶液に硫酸水溶液を用いた場合には、一般的に α - PbO_2 と β - PbO_2 の生成比率が電解質水溶液の温度と pH、鉛板に含まれるナトリウム不純物によって変化する³¹⁾。電解質水溶液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には、電解質水溶液の pH および、ナトリウムイオンが結晶の生成過程に影響を与え、電極上に緻密な β - PbO_2 の結晶が生成し、放電時にその表面に硫酸鉛(II)が生成することで結果的に硫酸鉛(II)が電極上に密に生成し、電極から剥離しにくくなったと考えられる。

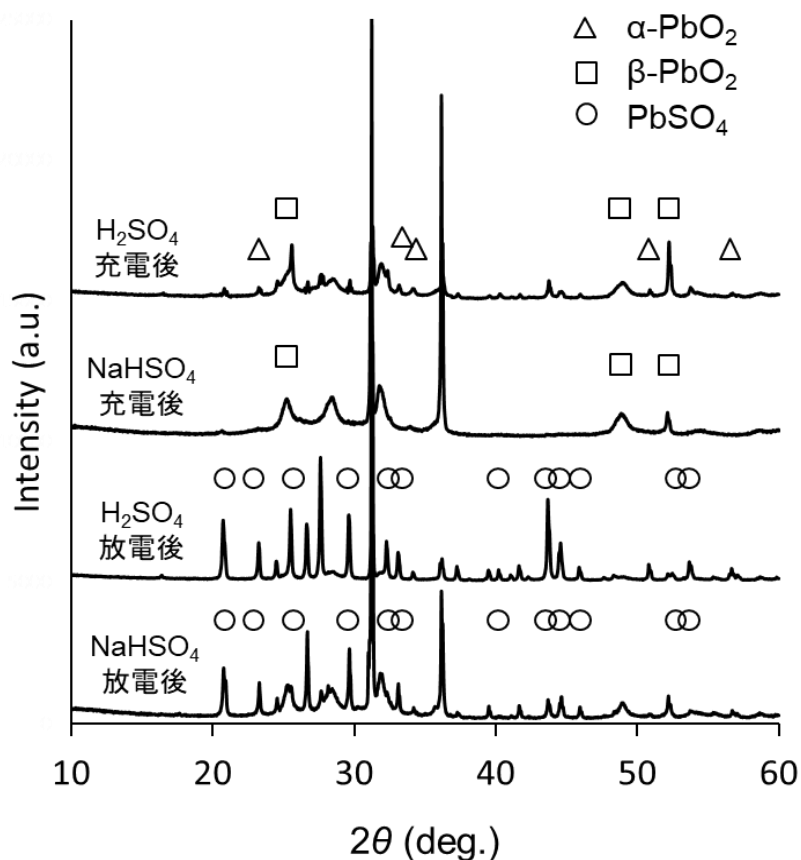


図 2.4.6 XRD の測定結果

2.4.3 電極の色の観察と抵抗値の測定

【実験方法】

4.0 V における 2 分間の充電と 50 Ω 抵抗を設置した放電を繰り返し、4 回目の充電後、電極を約 2.5 cm 持ち上げて放電した。放電後、電極を取り出して付着している電解質水溶液をキムワイプ（日本製紙クレシア）で除いた後、電極表面にデジタルテスター CDM-16D（CUSTOM）の 2 本の端子を 1.0 cm の距離で当て、2 点間の抵抗値を測定した。

【結果と考察】

電極表面の観察の結果、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には充電前後の電極の色の変化が顕著であり、硫酸鉛(II)の生成を観察することが容易であった（図 2.4.7）。一般に α - PbO_2 は黒色～褐色、 β - PbO_2 は黒色である³¹⁾。 β - PbO_2 が生成する硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の方が、硫酸鉛(II)の白色との明暗差が大きく、電極の色の変化が顕著であると考えられる。また、 α - PbO_2 と β - PbO_2 の抵抗値は後者の方が大きいことが知られており、本実験の結果と一致する³¹⁾。

高等学校において鉛蓄電池を扱う際に、活物質である鉛と酸化鉛(IV)、電解質水溶液が残留しているにも関わらず、放電時の端子電圧が低下する点を疑問に思う生徒がいる。本実験のように電極表面の抵抗を測定することで、硫酸鉛(II)の被膜が生成したことを示すことができ、これによって電解質水溶液と活物質の接触が妨げられること、電極表面の電気的な抵抗が大きくなって放電が止まることを示すことができる。

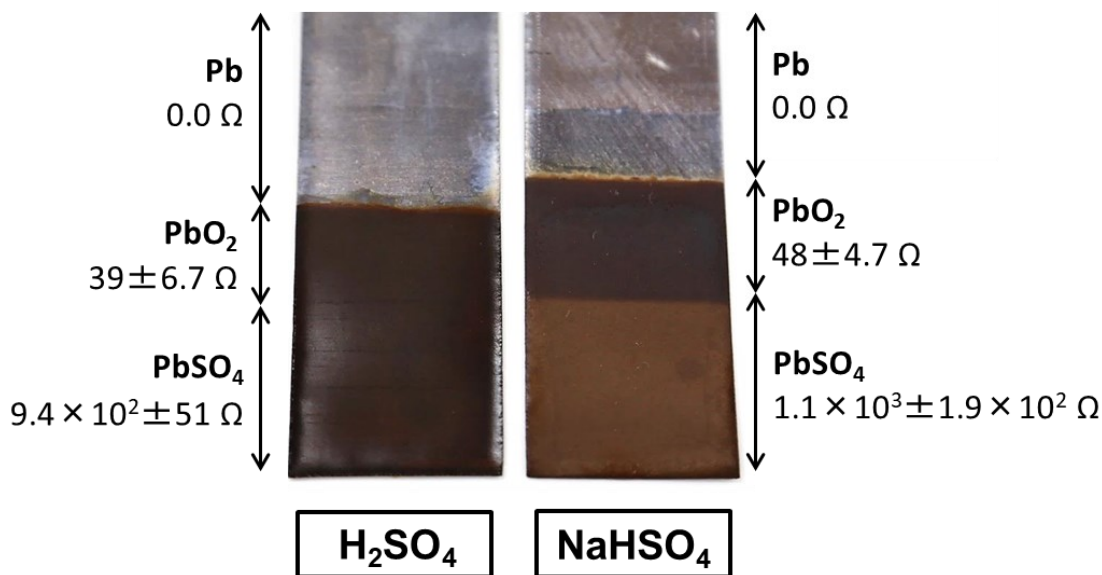


図 2.4.7 放電後の正極板

2.5 高等学校授業における実践

本教材の有用性を確認するために、高校生 68 名を対象にした生徒実験と、教員 17 名を対象にした研修会を実施した。

2.5.1 公立高等学校における生徒実験

埼玉県公立高等学校において2年生化学選択の生徒68名（男子52名、女子16名）に、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる鉛蓄電池の実験を実施した（2019年6月26日、28日）。生徒は3または4名で班を組んだ。授業の概要を表2.5.1、生徒実験の様子を図2.5.1に示す。

表 2.5.1 実験授業の概要

時 間	内 容
準備(1分)	挨拶，席の移動
説明(15分)	電池構造や活用例，操作説明
実験(15分)	鉛蓄電池の作製と観察
片付け(4分)	廃液などを所定の場所に回収
まとめ(10分)	実験のまとめとアンケート

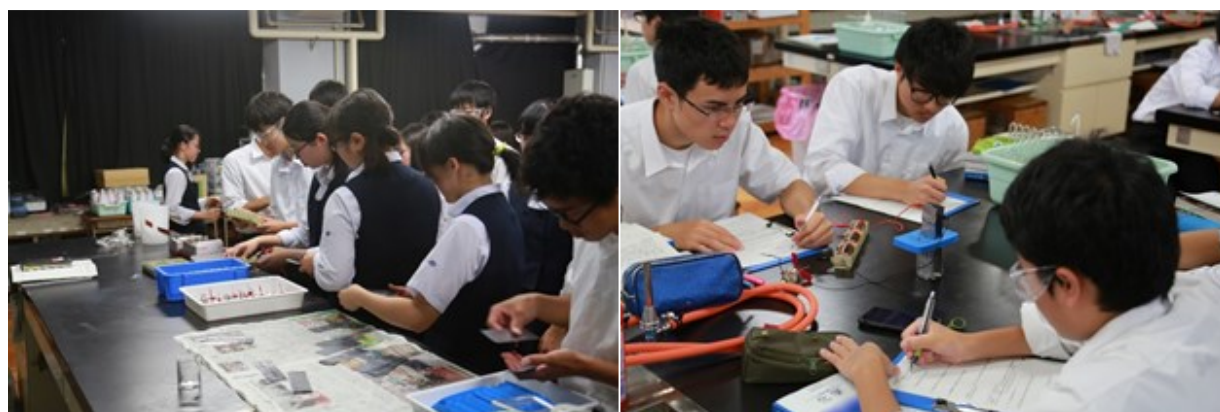


図 2.5.1 生徒実験の様子

【実験操作】

生徒実験における実験操作は以下の通りである。なお本研究の結果から、硫酸水素ナトリウム水溶液では放電を繰り返しても密度が大きく変化せず、白濁しにくかったので、本実験を実施した3クラスでは、実験終了後に電解質水溶液を回収した後、ろ過などの処理を行うことなく、そのまま次のクラスで再利用した。

- ① 100 mL ビーカーに 2.0 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液を約 80 mL 入れる。
- ② 鉛板 2 枚を電極板ホルダーに固定（電極間距離 2.0 cm）し、①の水溶液に浸す。
- ③ 鉛蓄電池と 1.5 V の単 1 電池 3 本をリード線で結び、2 分間充電する。
- ④ 電池をソーラーモーターRF-500TB（タミヤ）に付け替え、放電する。このとき、モーターが回っている時間を計測する。
- ⑤ ③、④と同様に充放電を合計 3 回繰り返す。
- ⑥ 4 回目の充電後、電極板ホルダーを 2 cm ほど持ち上げて放電する。放電後、電極を持ち上げ、電極

の色の変化を観察する。

- ⑦ 鉛板表面の電解液をキムワイプ（日本製紙クレシア）で叩くようにふき取り、デジタルテスターを用いて鉛板表面の抵抗値を測定する。

【アンケート結果と生徒の感想】

実験後のアンケートには 1～5 の 5 段階で、数値が大きいほど好意的な評価として回答を求めた。表 2.5.2 に、評価値の度数分布を示す。実験操作の難易度と実験内容の理解度をカイ二乗検定したが、有意差は認められなかった（ $p=0.15>0.05$ ）。すべての調査項目で評価 4 以上の肯定的な回答をした生徒が全体の 57%以上（39 人）であった。全 18 班（68 名）のうち 1 班（4 名）だけが、実験操作⑥において電極を半分持ち上げて放電した際に硫酸鉛（II）を観察することができなかったと回答したが、残りの 17 班では十分に観察を行うことができた。

自由記述では、「電極の抵抗値を測定することで PbSO_4 がまとわりついて放電が止まることが理解できた。」「電極を半分持ち上げたことで変化がとてもわかりやすかった。」という記述が散見され、実験全体に対する生徒の情意面での満足度は良好であった。

表 2.5.2 アンケートの結果

質問内容	評価と度数					カイ二乗検定の結果
	5	4	3	2	1	
モーターの回転による充・放電の確認	56	10	2	0	0	
硫酸鉛（II）の観察	32	19	13	4	0	
実験操作の難易度	13	26	23	6	0	$\chi^2=5.185$, 非有意
実験内容の理解度	37	19	9	3	0	
実験の満足度	28	31	8	1	0	

2.5.2 教員向け実験講習会における評価

東京都の博物館において教員 17 名（大学 1 名、高等専門学校 1 名、高等学校 7 名、中学校 4 名、中等教育学校 3 名、小学校 1 名）に、硫酸水溶液と硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる鉛蓄電池の比較実験の講座を実施した（2019 年 12 月 14 日）。参加者は 3 または 4 名で班を組み、実験を行った。

【実験操作】

実験操作は 2.5.1 の生徒実験を基本とし、以下の 2 点が異なる。①操作⑥の電極の持ち上げを 5 回目の充電後に行った。②電解質水溶液には、2.0 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液及び硫酸水溶液を用いた。

【アンケート結果と参加者の感想】

実験後のアンケートには 1～5 の 5 段階で、数値が大きいほど好意的な評価として回答を求めた。表 2.5.3、2.5.4 に、評価値の度数分布を示す。

実験終了後の電解質水溶液の色について、すべての参加者が硫酸水溶液の方が白濁したと回答していた。電極を半分持ち上げて放電した際の硫酸鉛（II）の観察では、どちらの電解質水溶液を用いた場合に観察しやすいかという質問に、硫酸水素ナトリウム水溶液 7 人（41%）、硫酸水溶液 2 人（12%）、どちらともかわらない 7 人（41%）、無回答 1 人であった（表 2.5.3）。母集団が小さいので、実験操作の難易度と実験内容の理解度をノンパラメトリック検定（ウィルコクソンの順位和検定）で評価したが、有意差は認められなかった（ $p>0.05$ ）。また、情意面での評価はきわめて良好であった（表 2.5.4）。自由記述

表 2.5.3 観察結果に関するアンケートの結果

質問内容		評価と度数					
		5	4	3	2	1	
電解質水溶液の透明度（NaHSO ₄ ）	透明	15	2	0	0	0	白濁
電解質水溶液の透明度（H ₂ SO ₄ ）	透明	0	0	2	2	12	白濁
硫酸鉛(II)の確認（NaHSO ₄ ）	できた	12	2	0	0	2	できなかった
硫酸鉛(II)の確認（H ₂ SO ₄ ）	できた	14	3	0	0	0	できなかった

表 2.5.4 実験内容に関するアンケートの結果

質問内容	評価と度数					ノンパラメトリック 検定の結果
	5	4	3	2	1	
実験操作の難易度	15	2	0	0	0	U=4.000, 非有意
実験内容の理解度	11	2	2	0	0	
実験の満足度	15	0	2	0	0	

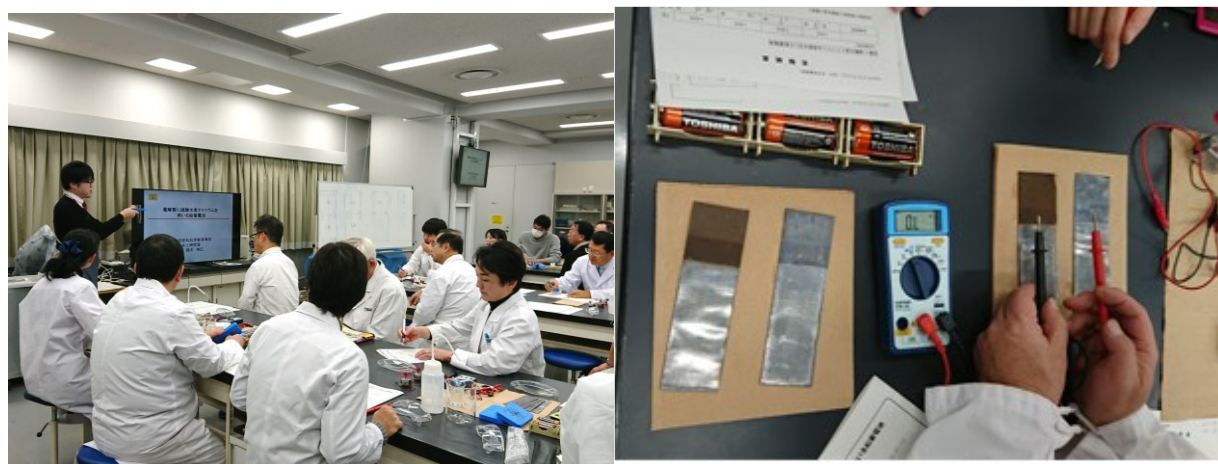


図 2.5.2 講習会の様子

欄には、「硫酸を用いると白濁して、硫酸水素ナトリウムを使うと濁らない。というような異なる水溶液を用いることで顕著な差がみられた点が面白かった。」「硫酸水素ナトリウムを使用した場合、放電時間は少し短くなるが、その分生徒実験の時間に収まる。」「とても勉強になりました。実験操作が簡単で、薬品も学校にあるものだと思うので、機会があったらやりたいと思いました。」「実験による体験の学習効果は十分理解していても、実際には座学で済ませてしまうことが多くある。改めて実験の大切さを感じました。」などの記述が散見され（原文のまま引用）、実験全体に対する満足度は良好であった。

2.6 結論

本章で述べた検討の結果、以下の(a)から(c)の事項が明らかとなった。

- (a) 硫酸鉛(II)の剥離による電解質水溶液の白濁が起こりにくい。電極の XRD 測定と SEM 観察の結果、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合に電極表面に緻密な $\beta\text{-PbO}_2$ の結晶が生成することがわかった。放電時にこの結晶の表面に硫酸鉛(II)が生成することで、結果的に硫酸鉛(II)が電極上に密に生成し、電極から剥離しにくくなったと考えられる。これにより、充・放電を繰り返しても、充電時および放電時における電解質水溶液の密度が概ね低下しないため、充電の効果を密度の観点からも検証できる。
- (b) 電極表面に生成する $\beta\text{-PbO}_2$ が黒色であることから、硫酸鉛(II)の白色との明暗差が大きく、電極の色の変化を明瞭に観察できる。
- (c) 高等学校の授業での実践と教員対象の研修会の結果から、本教材には教育的な効果がある。

硫酸水素ナトリウムは固体試薬であるため、溶液調製や濃度計算が容易であるとともに、衣類や皮膚に付着した場合の損傷や薬傷の危険性が少ない。一方で、高等学校化学の教科書には、鉛蓄電池の電解質水溶液に硫酸水溶液を用いることが記載されている。したがって、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いることを疑問に思う生徒がいると考えられる。この点については生徒の実情に合わせ、硫酸の二段階目の電離が起きにくいことに触れながら、国内・外の大学では鉛蓄電池の反応式に硫酸水素イオンが用いられていることに触れるなど、平衡論を絡めた発展的な指導が考えられる。以上のように本実験は、高等学校における授業だけでなく、探究活動やクラブ活動などでも活用できる。

2.7 参考文献

- 1) 文部科学省, 高等学校学習指導要領 (平成 30 年告示) 解説理科編理数編, 実教出版社, 2019, p.104.
- 2) 辰巳敬ほか 19 名, 改訂版化学教授資料, 数研出版, 2019, p.308.
- 3) 相原惇一ほか 8 名, 新版化学基礎改訂版, 実教出版, 2016, p.145.
- 4) 辰巳敬ほか 18 名, 改訂版化学, 数研出版, 2019, p.119.
- 5) 風間清光, 齋藤正文, 化学と教育 1993, 41, 244.
- 6) 吉田尚幸, 化学と教育 2010, 58, 524.
- 7) 田口誠一, 化学と教育 2018, 66, 292.
- 8) 辰巳敬ほか 18 名, 改訂版化学, 数研出版, 2019, p.119.
- 9) 金村聖志, 化学と教育 2001, 49, 24.
- 10) 太田健一郎, 光島重徳, 化学と教育 2008, 56, 104.

- 11) Milton D. Capelato, Neila M. Cassiano, Luis A. Ramos, *Journal of Chemical Education* **1995**, 72, 845.
- 12) Richard S. Treptow, *Journal of Chemical Education* **2002**, 79, 334.
- 13) Michael J. Smith, Antonio M. Fonseca, M. Manuela Silva, *Journal of Chemical Education* **2009**, 86, 357.
- 14) 田中勝久, 高橋雅英, 安部武志, 平尾一之, 北川進, シュライバー・アトキンス無機化学(上) 第6版, 東京化学同人, **2016**, p.467.
- 15) Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong, *Inorganic Chemistry* 6th ed., Oxford university press, **2014**, p.398.
- 16) 渡辺正, アトキンス一般化学(下), 東京化学同人, **2015**, p.415.
- 17) 新井勇貴, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report* **2014**, 11, 24.
- 18) Sergey Bylikin, Gary Horner, Brian Murphy, David Tarcy, *CHEMISTRY 2014 EDITION*, Oxford university press, **2014**, p.689.
- 19) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.586.
- 20) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.123.
- 21) 堀江勇介, SAT10 周年記念 TX テクノロジー・ショーケース in つくば高校生科学研究発表会要旨集, **2010**, p.130.
- 22) 島田秀昭, 枋良成, 熊本大学教育学部紀要 **2015**, 64, 339.
- 23) 相原惇一ほか8名, 新版化学基礎改訂版, 実教出版, **2016**, p.125.
- 24) 日本電池株式会社, 最新実用二次電池ーその選び方と使い方ー, 日刊工業新聞社, **1995**, p.215.
- 25) 小澤昭弥, 櫻岡秀樹, 最新鉛電池 低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社, **2010**, p.16.
- 26) 田口正美, 杉田浩司, 日本金属学会誌 **2002**, 66, 670.
- 27) 小澤昭弥, 櫻岡秀樹, 最新鉛電池 低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社, **2010**, p.63.
- 28) 山内薫ほか22名, 改訂高等学校化学, 第一学習社, **2017**, p.106.
- 29) 竹原善一郎, 電池 - その化学と材料, 大日本図書, **1988**, p.191.
- 30) 電気化学便覧第6版, 電気化学会編, 丸善, **2013**, p.587.
- 31) 太田健一郎, 鈴木匠, 神谷信行, 表面技術 **1991**, 42, 773.

注釈

* 高等学校において扱う二次電池は、鉛蓄電池のほかにニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池、リチウムイオン電池があるが、この中で生徒実験として容易に作製できる電池は、鉛蓄電池に限られる。これは、カドミウムが有害である、リチウムが水や空気との反応性が高いため非水系電解液を使用する必要があるためである。

第3章 銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導

3.1 研究の背景と目的

2018年告示の高等学校学習指導要領解説（理科編理数編）「科学と人間生活」では、「物質の科学」の単元において金属の腐食とその防止に触れることが記載されている。また、「化学基礎」では「金属と金属結合」の単元、「化学」では「無機化学」の単元において、金属、合金、およびめっきについて学習する¹⁾。

高等学校化学の教科書には、青銅の作製として図 3.1.1 のように融解・溶融による青銅の作製方法が記載されているが、この融解法による青銅の作製には長時間要するうえに、危険性が高く、授業時間内での実施は現実的ではない²⁾。また湿式法による青銅めっき作製の実験として、1992 年に Bassam. Z. Shakhshiri よって報告された”Copper to Silver to Gold”がある³⁾。この実験は、3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液に粒状スズと銅貨を入れ、銅貨にスズめっきを施したのち、この硬貨をガスバーナーの炎でひっくり返しながらか熱し、青銅へ誘導する。しかし、水酸化ナトリウム水溶液の突沸や飛散などの危険が懸念される上に、青銅めっきへの誘導の成功率が低い。

2015 年に堀、井上は、3 mol/L 塩酸に塩化スズ(II)、砂状スズ、陰イオン界面活性剤を加え銅製タワシにスズめっきを施し、ガスバーナーの外炎をくぐらせるようにゆっくり往復させることで青銅めっきへ誘導する方法を報告した（図 3.1.2）⁴⁾。しかし、この方法では実験操作の過程で塩化水素が揮発する。また、銅製タワシを用いた場合には青銅めっきへ誘導できるが、銅板を用いた場合にはスズめっきが剥離するという問題があった。

今回筆者は、スズめっき液の電解質を加熱した場合に有害な気体が漏出しない試薬を用いる方法を検討した。このような試薬として硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた。本研究において筆者は硫酸水素ナトリウム水溶液を用いるスズめっき液についてスズめっきと青銅めっきの作製（3章3項）、スズめっき液の検討（3章4項）、高等学校授業における実践（3章5項）を行った。

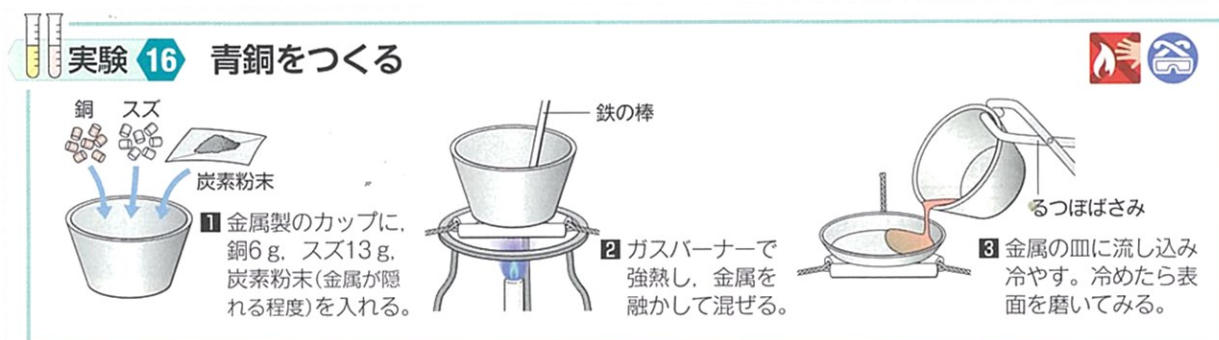


図 3.1.1 融解による青銅の作製方法³⁻²⁾

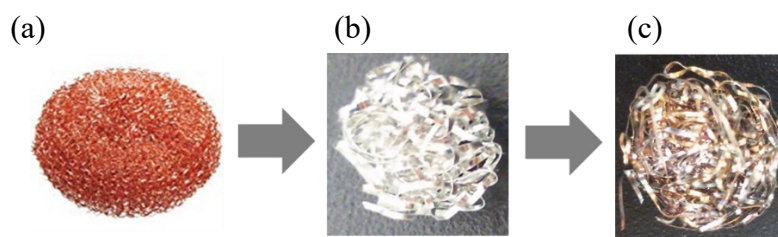


図 3.1.2 銅製タワシのスズめっきおよび青銅めっきへの誘導³⁻⁴⁾

(a) 銅製タワシ (b) スズめっき (c) 青銅めっき

3.2 スズめっきと青銅めっきの原理

3.2.1 スズめっきの原理

銅板をスズに接触させると、イオン化傾向の大きなスズで酸化反応が起き、スズ(II)イオンが生成する（式 3.2.1）。硫酸水素ナトリウムを含むめっき液を用いた場合、銅板と砂状スズが接触したときの電位は、アンダーポテンシャル析出（Underpotential deposition, 以下 UPD）が起こる電位である（式 3.2.2）。UPD とは、水溶液中の金属イオン M^{z+} が金属 M に析出する平衡電位 E_{eq} よりも低い電位 E_{upd} で異種金属 M' 上に析出する現象である⁵⁾。UPD が起こるのは、スズ上のスズ原子よりも、銅上のスズ原子の方がエネルギー的に低く安定だからである⁶⁾。UPD は、銅と析出したスズとの原子位置交換によって銅-スズ合金が生成することで連続的に進行する（図 3.2.1）⁷⁻⁸⁾。

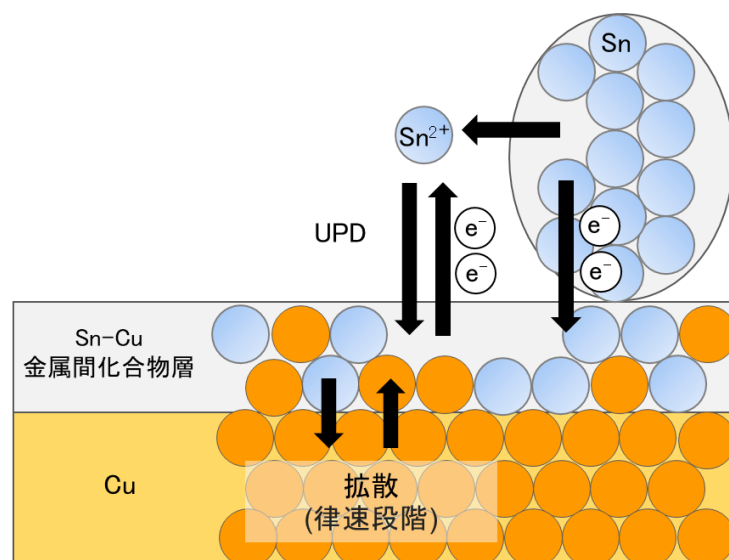
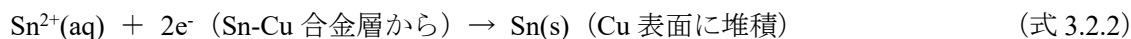
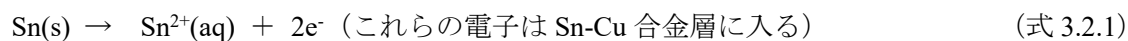


図 3.2.1 スズめっきの原理

塩化スズ(Ⅱ)水溶液では、加水分解により塩基性塩を含む白色沈殿が生じることが知られている⁹⁾ (式 3.2.3, 図 3.2.2 (a))。しかし硫酸水素ナトリウムを添加すると硫酸水素イオンの電離によって水溶液が酸性となり、スズ(Ⅱ)イオンを安定して溶存させることができる (式 3.2.4, 図 3.2.2 (b))。なお、塩化スズ(Ⅱ)水溶液は温和な還元剤であり、空気による酸化が速やかに起こるため、めっき液は実験の直前に調製する必要がある (式 3.2.5)¹⁰⁻¹¹⁾。

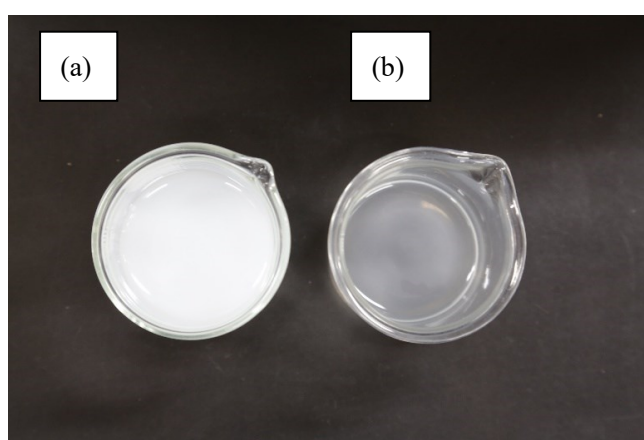
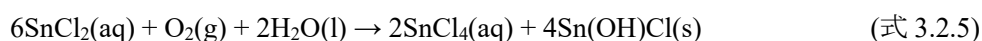


図 3.2.2 塩化スズ(Ⅱ)の加水分解による白濁

(a) イオン交換水 20.0 mL + 塩化スズ(Ⅱ)二水和物 0.90 g

(b) 0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液 20.0 mL + 塩化スズ(Ⅱ)二水和物 0.90 g

3.2.2 青銅めっきの原理

青銅は、銅とスズの原子が置き換わった構造の置換型合金である¹²⁾。銅板にスズめっきを施すと常温であっても、金属粒子の熱運動による拡散がおき、合金が生成する。常温の場合では合金化の速度は小さく、数か月間スズめっきによる銀色を保つが、加熱によって拡散を促すと、速やかに金色の青銅めっきに誘導できる (図 3.2.3)³⁾。

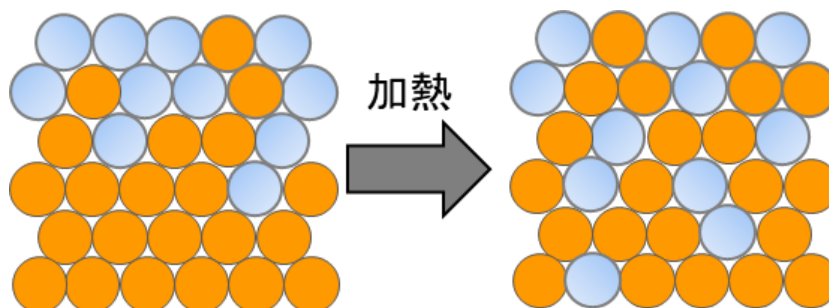


図 3.2.3 拡散によって銅とスズが混合して青銅となる

3.3 スズめっきと青銅めっきの作製

【スズめっきの作製方法】

めっき液は、100 mL ビーカーに 0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液 20 mL、塩化スズ(II)二水和物 0.90 g(4.0 mmol)、砂状スズ 4.0 g（関東化学，図 3.3.1），陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)74 mg(0.22 mmol)を入れ，ガラス棒を使用してよく攪拌して溶解させた。

めっき液の入ったビーカーを，三脚，金網の上に置き，ビーカーの中に銅板（キンダ化学，10×20×0.50 mm）5 枚を重ねないように入れた（図 3.3.2）。この時，すべての銅板が砂状スズに触れるように配置した。めっき液をブンゼンバーナーで 5 分間加熱した後，銅板をピンセットで取りだし，水道水で洗浄した*。

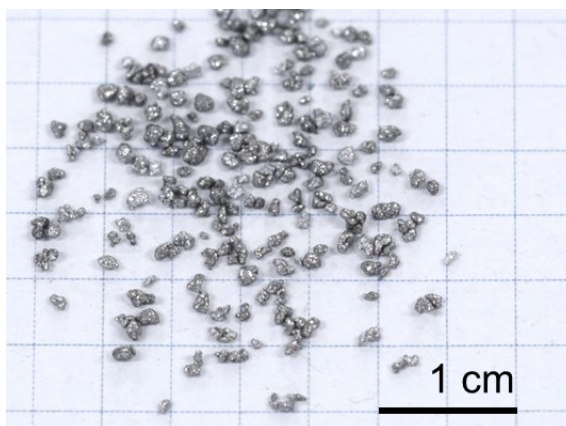


図 3.3.1 砂状スズ



図 3.3.2 加熱の様子

【青銅めっきの作製方法】

ガスバーナーの炎を強火（空気過剰）にし，ピンセットを用いてスズめっきした銅板を酸化炎の中に入れた（図 3.3.3）。このとき銅板を動かさず，銀白色の銅板がやや黄色になりかけた瞬間(約 7 秒後)に，ビーカーに入れた水道水の中に銅板を入れて急冷した（図 3.3.4）。以上の一連の実験操作を，図 3.3.5 にまとめる。

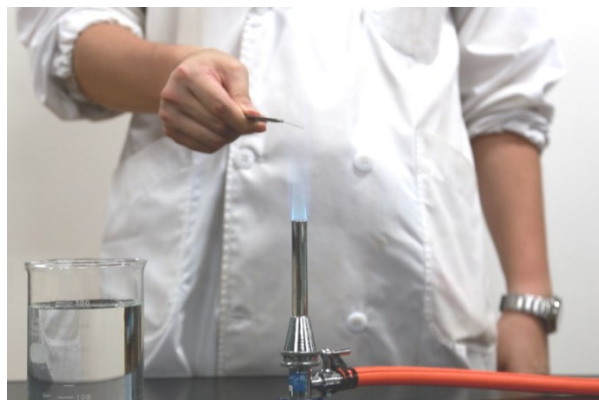


図 3.3.3 酸化炎での加熱の様子



図 3.3.4 急冷の様子

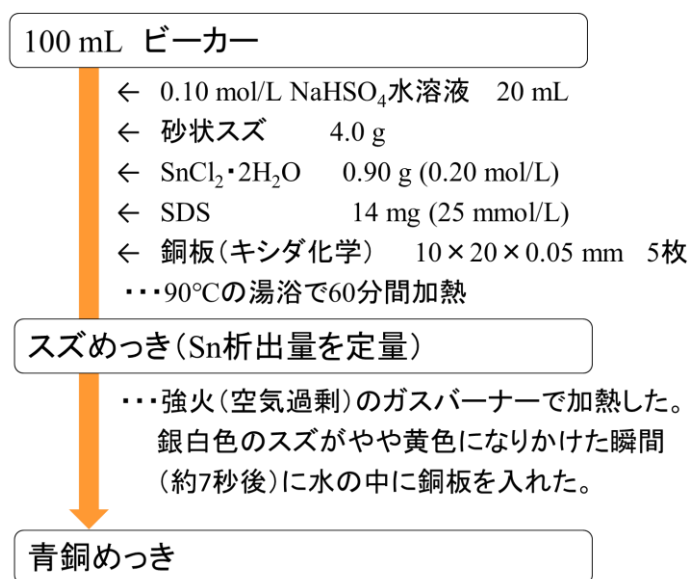


図 3.3.5 実験のフローチャート

【結果と考察】

実験の結果、銅板をめっき液に入れて加熱することで、銀色のスズがめっきされ、ガスバーナーの炎で加熱、急冷すると、金色の青銅めっきへと誘導することができた(図 3.3.6)。

卓上電子顕微鏡 MiniscopeTM3030(日立ハイテク)を用いて、めっき前後の銅板を観察したところ、めっき後には表面に変化が起きている様子が確認できた(図 3.3.7)。また、全自動多目的 X 線回折装置 Smart Lab(Rigaku)を用いて銅板、スズめっき、青銅めっきの X 線回折(XRD)測定を行った。図 3.3.8 に XRD 測定の結果を示す。スズめっき後の銅板では、銅板の表面に純粋なスズが析出しているわけではな

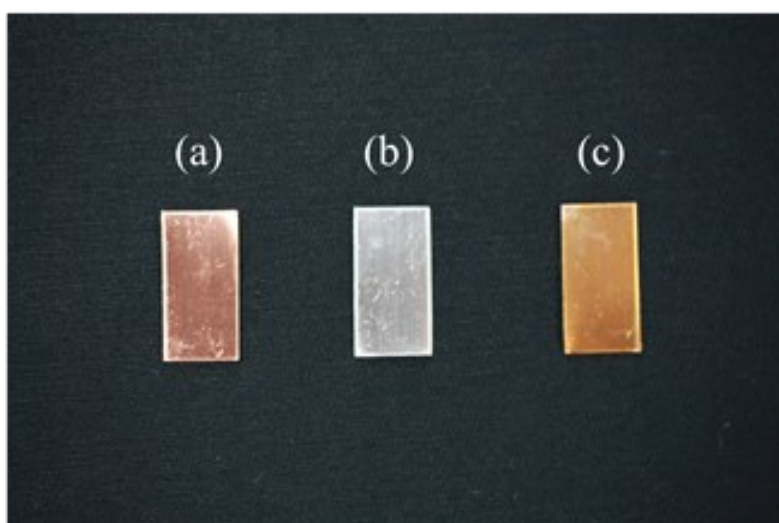


図 3.3.6 金属板の様子

(a) 銅板 (b) スズめっき (c) 青銅めっき

く、銅-スズ合金が生成していることが確認できた。XRD 測定によると、この時点での銅-スズ合金の主成分は $\text{Cu}_{6.26}\text{Sn}_5$ であった。スズめっきした銅板をブンゼンバーナーの炎で加熱すると、金色の青銅めっきが生成する。XRD 測定を行った結果、この合金の組成は $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ であり、加熱による拡散で銅の比率

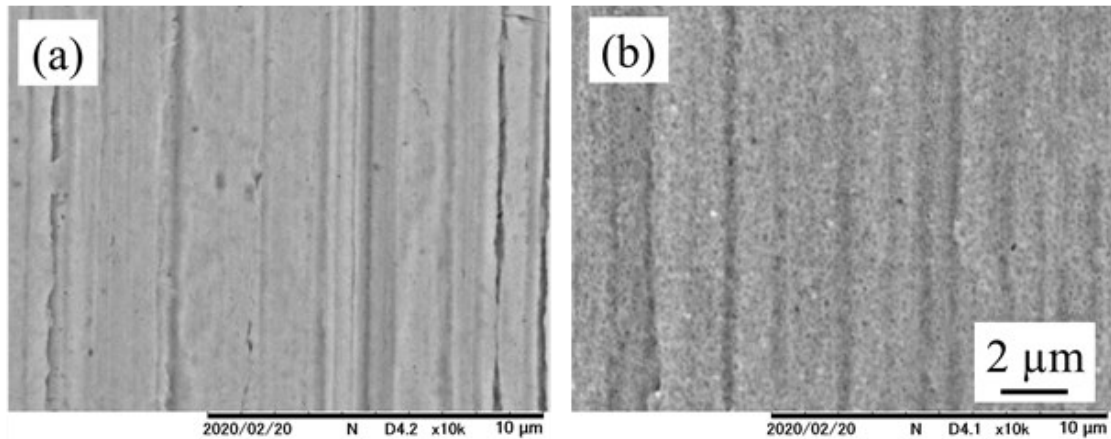


図 3.3.7 スズめっき前後の銅板の電子顕微鏡写真

(a) 銅板 (b) スズめっき

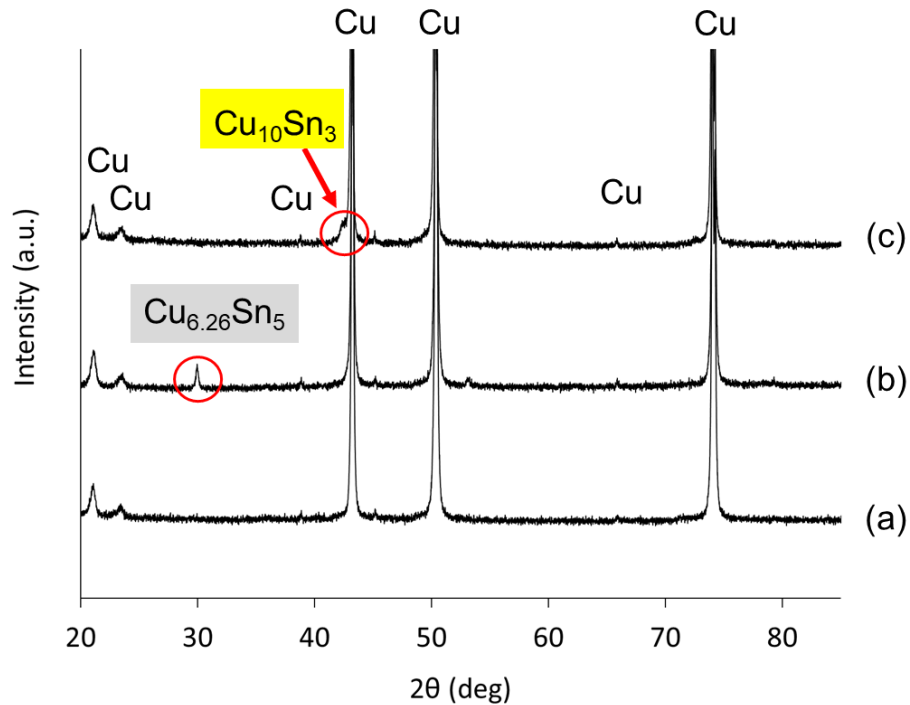


図 3.3.8 XRD の測定結果

(a) 銅板 (b) スズめっき (c) 青銅めっき

が高まったと考えられる。図 3.3.9 の相図より、 $\text{Cu}_{6.26}\text{Sn}_5$ は η' 相、 $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ は ϵ 相であると推測できる¹³⁾。また、 η' 相は 100 °C で加熱すると ϵ 相に変化することが報告されていることから、本実験においてもガスバーナーの加熱により、合金の組成が変化したと考えられる¹⁴⁾。通常、銅に 2～35% のスズを含む合金を青銅という¹⁵⁾。今回生成した金色の $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ は約 23% のスズを含むため、銀色のスズめっきから金色の青銅めっきへ誘導することができたと言える。堀と井上による先行研究の方法では、スズめっきされた銅製タワシをガスバーナーの外炎でおだやかに加熱すると、表面のスズが銅と合金を形成し、金色の青銅めっきが観察される。しかし先行研究の反応条件で、銅板を使った場合には、加熱時にスズめっきが剥離し、きれいな青銅めっきへの誘導を行うことができないと報告されている⁴⁾。実際に追試したところ、スズめっきされた銅板をおだやかに加熱した場合には、スズが剥離し、酸化物が生じた（図 3.3.10）。

筆者が開発した方法でスズめっきされた銅板を電気炉、ホットプレートなど、種々の方法により加熱することで青銅めっきへの誘導法を検討したところ、ガラス細工用の酸素バーナーを用いた場合に、容易に青銅へ誘導することができることがわかった。この結果をもとに、生徒実験として生徒が各班の実

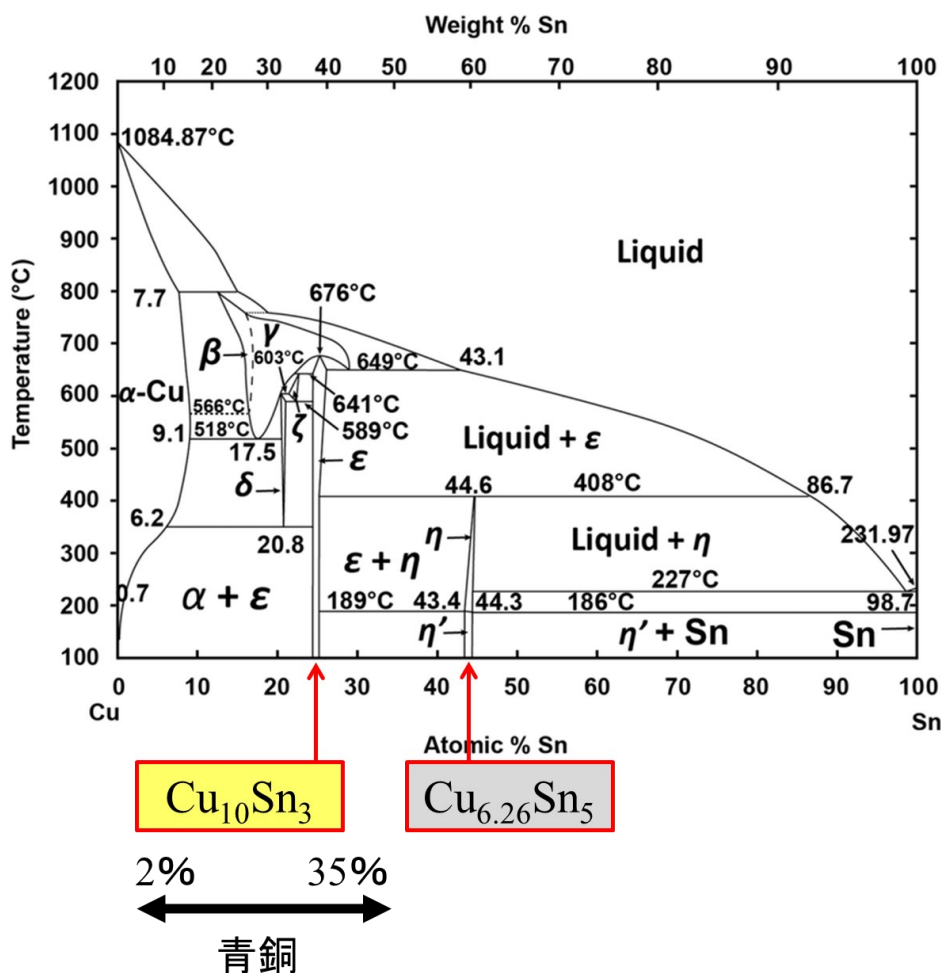


図 3.3.9 Cu - Sn の相図

験台上で作製する方法として、ブンゼンバーナーを空気過剰の高温状態にして用いる方法を発案した。ただし、高温の炎でスズめっきされた銅板を加熱すると、銅の熱伝導により炎から出しても容易に酸化物が生成する。そこで、銅板を約7秒間加熱し、炎から取り出した直後に水を用いて急激に冷却することで、酸化物が生成することなく青銅めっきに誘導することができるようになった¹⁶⁾。

銅板に亜鉛めっきを行い、黄銅めっきへと誘導する実験がある、この場合は、ブンゼンバーナーを弱火にして銅板を炎の中へ入れると、3～5秒後に黄銅が生成する。このように亜鉛めっきされた銅板では黄銅めっきが低温で容易に生成するのに対し、スズめっきされた銅板を青銅めっきへと誘導するには高温で短時間加熱することが必要であった。ここで亜鉛とスズの物性の比較を表3.3.1に示す。上記のような加熱操作の相違がある原因として、銅の原子半径は0.128 nm、亜鉛の原子半径は0.134 nm、スズの原子半径は0.140 nmであることから、原子半径に近い亜鉛の方が銅と合金になりやすいことが考えられる¹⁷⁾。また、スズは金属の蒸気圧が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ になる温度と昇華エンタルピーの値が大きい^{18,19)}。したがって、スズ原子間の結合が亜鉛原子間の結合より強固であるため、熱運動による固相拡散がおきにくく、スズと銅の合金が生成するためには亜鉛の場合より多くのエネルギーが必要である。このことも黄銅めっきが青銅めっきよりも生成しやすい原因であると考えられる。

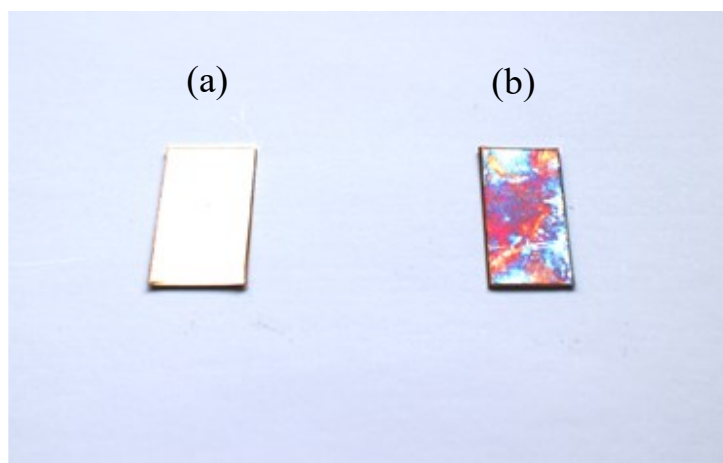


図 3.3.10 堀，井上による方法で青銅めっきへの誘導をした銅板

(a) 強熱，急冷によって作製した青銅めっき

(b) おだやかな加熱によって生成した酸化物（干渉色が見られる）

表 3.3.1 スズと亜鉛の比較¹⁷⁻¹⁹⁾

	スズ	亜鉛
原子半径	0.140 nm	0.134 nm
金属の蒸気圧が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ になる温度	2717 °C	912 °C
昇華エンタルピー	301.2 kJ/mol	130.4 kJ/mol

3.4 スズめっき液の検討

3.4.1 スズめっき液の組成検討

比較のために、めっき浴における溶質を変化させた場合のスズの析出量を比較した。

【実験方法】

3.3【スズめっきの作製方法】に使用するめっき液の溶質を硫酸水素ナトリウムから、塩化水素、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、水酸化ナトリウムに変更して、濃度を変えながらめっき量を比較した。演示や生徒実験の場合には、ブンゼンバーナーでの加熱により短時間でスズが析出するが、本実験では加熱の条件を統一するために、循環式恒温水槽 WBX-270（アズワン）を用いて 85.0℃の湯浴で 60 分間加熱した。めっき量は、浸せき前後の質量変化から単位面積当たりの析出質量を計算して比較した。なお、銅板の表面積は銅板の質量と厚さおよび密度から求め、質量測定には分析天びん AP125WD（島津製作所、最小目盛 0.01 mg）を用いた。

【結果と考察】

溶質の濃度とスズの析出量の測定値の関係を図 3.4.1、図 3.4.2 に示す。めっき量の測定では、各条件において 5 枚のめっきを作製し、グラフには平均値、最大値、最小値を示した。1992 年に Bassam. Z. Shakhshiri は、3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液に粒状スズと銅貨を入れ、沸騰するまで加熱することで銅板をスズめっきする方法を報告した³⁾。本検討でも水酸化ナトリウム水溶液と粒状スズを用いて追試したところ、3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合に、めっき量が最大 (0.0399 mg/cm²) となっ

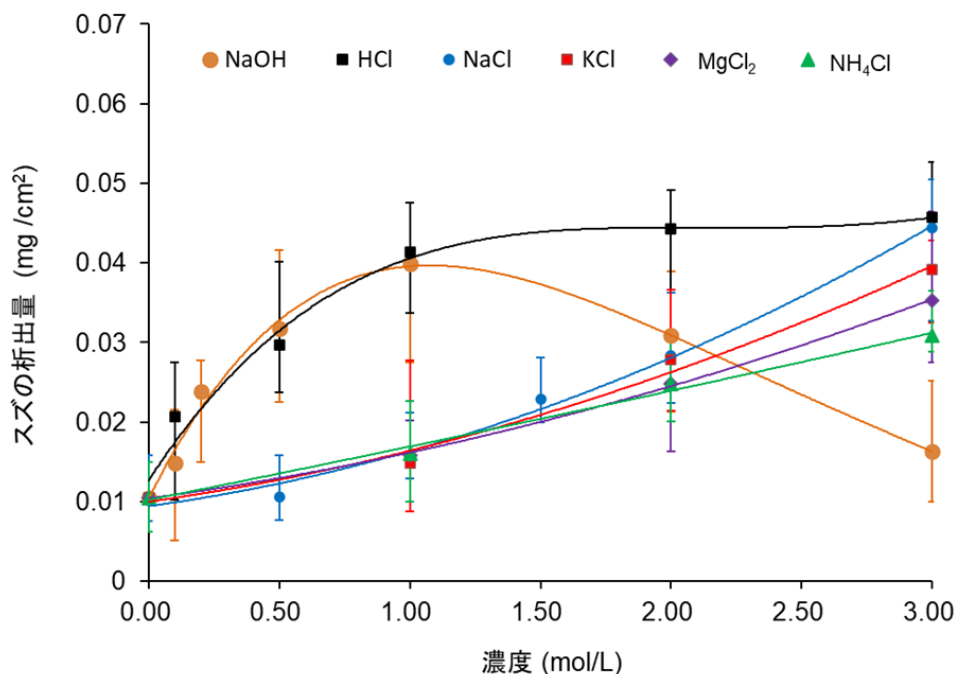


図 3.4.1 スズの析出量の比較

●水酸化ナトリウム水溶液のみ，■，●，■，◆，▲は酸および各塩の水溶液ほかに、塩化スズ(Ⅱ)二水和物 0.90 g，SDS74 mg，砂状スズ 4.0 g を含む。

た。しかし、この方法では沸点近くまで加熱した高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を開放した容器で扱うため、突沸や飛散、刺激性の気体の発生などの操作上の危険がある。先述のように、2015年に堀、井上が3 mol/L 塩酸に塩化スズ(II)、砂状スズ、陰イオン界面活性剤を加え、効率的に銅にスズめっきする方法を報告した⁴⁾。既報では、めっき液が入った容器を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で湿らせた脱脂綿等で覆い、加熱時に発生する塩化水素をトラップする方法を提案しているが、銅板を取り出す際に塩化水素が実験室中に漏出する。本研究では塩酸の代わりに、不揮発性の溶質である4種類の塩を用いて実験を行ったところ、図3.4.1のように類似した傾向が見られた。最もめっき量が多い3.0 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を用いた場合のめっき量は、塩酸と同様の約0.04 mg/cm²であった。しかし、低濃度の場合にはスズの析出量が小さかった(図3.4.1)。これに対して、水酸化ナトリウム水溶液では高濃度の場合に析出量が少なくなった。これは、高濃度の水酸化ナトリウムとスズが反応することにより、テトラヒドロキシドスズ(II)酸イオンが生成し、析出したスズが再溶解したためと考えられる(式3.4.1)²⁰⁾。

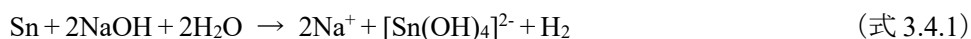


図3.4.2に、硫酸水素ナトリウム、SDS および塩酸を組み合わせた3種類のめっき浴を用いた場合の、スズの析出量の濃度変化を示す。硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には、低濃度であってもスズの析出量が増加した。特に硫酸水素ナトリウム水溶液にSDSを添加した場合は、塩酸を用いた場合と比較すると、硫酸水素ナトリウムでは、モル濃度が塩酸の1/30倍であるにも関わらず、スズの析出量は1.2倍であった(表3.4.1)。この原因に対する考察について次節に記す。

硫酸水素ナトリウム水溶液のpK_aは1.99であり、金属の表面処理に用いられるほか、飲料などの食

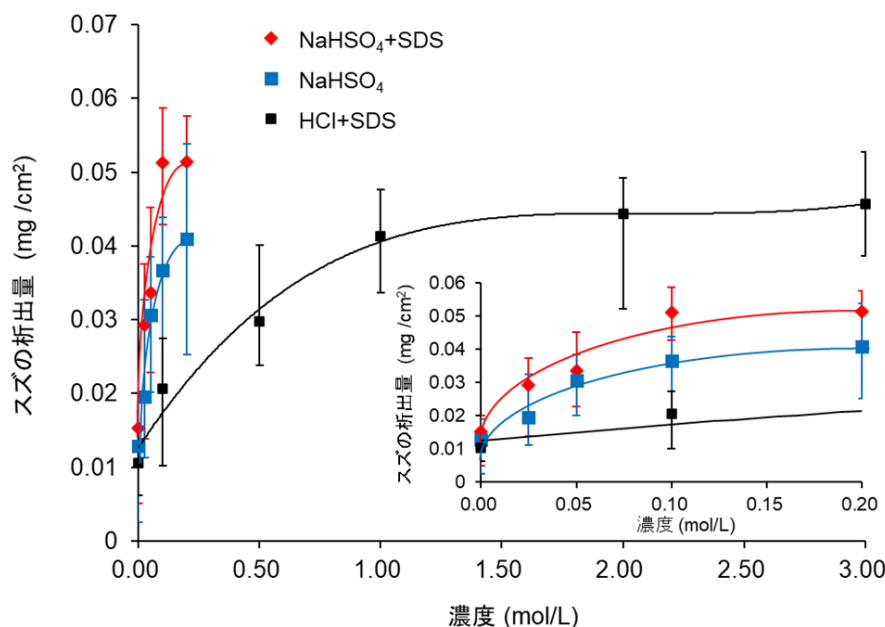


図 3.4.2 スズの析出量の比較

◆硫酸水素ナトリウム+SDS74 mg, ■硫酸水素ナトリウム, ■塩酸+SDS74 mg

各めっき液は、塩化スズ(II)二水和物 0.90 g, 砂状スズ 4.0 g を含む。

品添加物としても用いられる物質であり，加熱中に有害な気体を発生しないことから，塩酸を用いためっき浴と比較して安全性とめっき量が向上し，実験用めっき浴の溶質として適している²¹⁾。

表 3.4.1 塩化水素と硫酸水素ナトリウムを用いた場合のスズの析出量の比較

溶質	濃度	スズの析出量
塩化水素	3 mol/L	0.0457 g/cm ²
硫酸水素ナトリウム	0.10 mol/L	0.0587 g/cm ²

3.4.2 スズめっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液と塩酸を用いた場合の電気化学的な比較

前節で述べたように，めっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には，低濃度であってもスズの析出量が増加した。そこで，ポテンシostat/ガルバノスタットを用いて，0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液，塩酸，硫酸水溶液，硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合の浸漬電位と短絡電流の測定を行った。

【実験方法】

スズ電極と銅電極を用いる電位測定では，作用電極にらせん状にした 50 cm の銅線(直径 1 mm)，対電極にらせん状にした 50 cm のスズ線（直径 3 mm），参照電極には Ag/AgCl 電極（北斗電工）を使い，ポテンシostat/ガルバノスタット HA-151B（北斗電工）を用いた（図 3.4.3）。以下，本報における電位はすべて Ag/AgCl 電極を基準にしたものである。塩化スズ(II)二水和物 0.90 g，SDS 74 mg に 0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液，塩酸，硫酸水溶液，硫酸ナトリウム水溶液 20 mL をそれぞれ入れめっき液とし，85.0 °Cに設定した循環式恒温水槽 WBX-270（アズワン）に浸し，作用電極と参照電極の間の電位差を測定しながら，2 分後にめっき液内で銅線に対極とは別のスズ線を短絡させた。

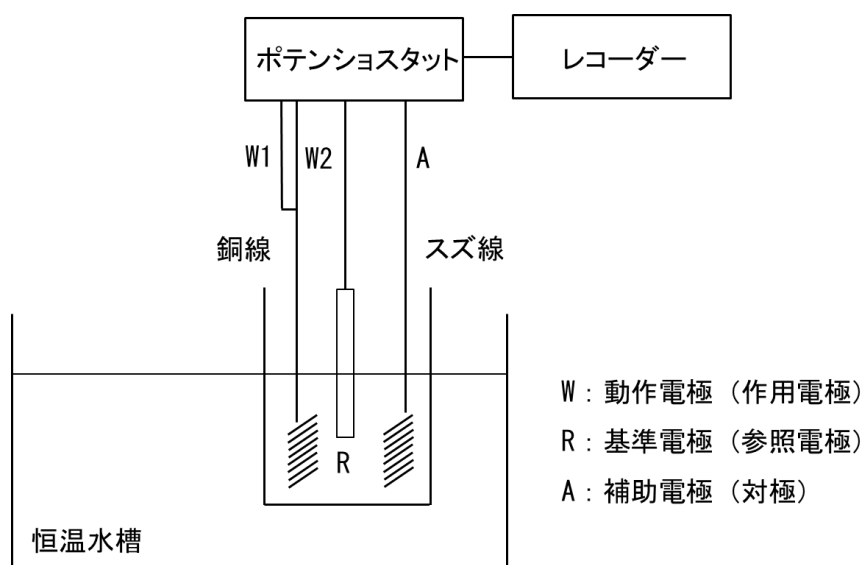


図 3.4.3 電位測定の装置図

【結果と考察】

浸漬電位と短絡電流の時間変化を図 3.4.4 に示す。単独浸漬の場合の電位では、銅の方がスズよりも貴（高電位）であるが、銅とスズを短絡させた場合、銅が大きく卑（低電位）に移行した。特に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には、銅の電位がスズよりも 11 mV 下がり、スズの UPD が起きたと考えられる（図 3.4.4(a)）。硫酸水溶液を用いた場合には銅の電位がスズよりも 7 mV 下がったが、この差は硫酸水素ナトリウムを用いた場合より小さかった（図 3.4.4(c)）。また、硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合には、銅とスズの電位の逆転は起きなかった（図 3.4.4(d)）。塩酸を用いた場合には、スズめっきが生成するため UPD が起きているはずであるが、銅とスズの電位の逆転は測定できなかった（図 3.4.4(b)）。

図 3.4.5(a)の短絡電流の測定結果でも硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合に、電流値が大きくなっている。以上から、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合に、塩酸よりもスズの析出量が増える理由は、UPD が起きて電子が流れやすいためと考えられる。さらにめっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合には、塩基性塩を含む沈殿の生成が抑制されることでスズイオンの安定性が高まり、めっき量が増加すると考えられる。

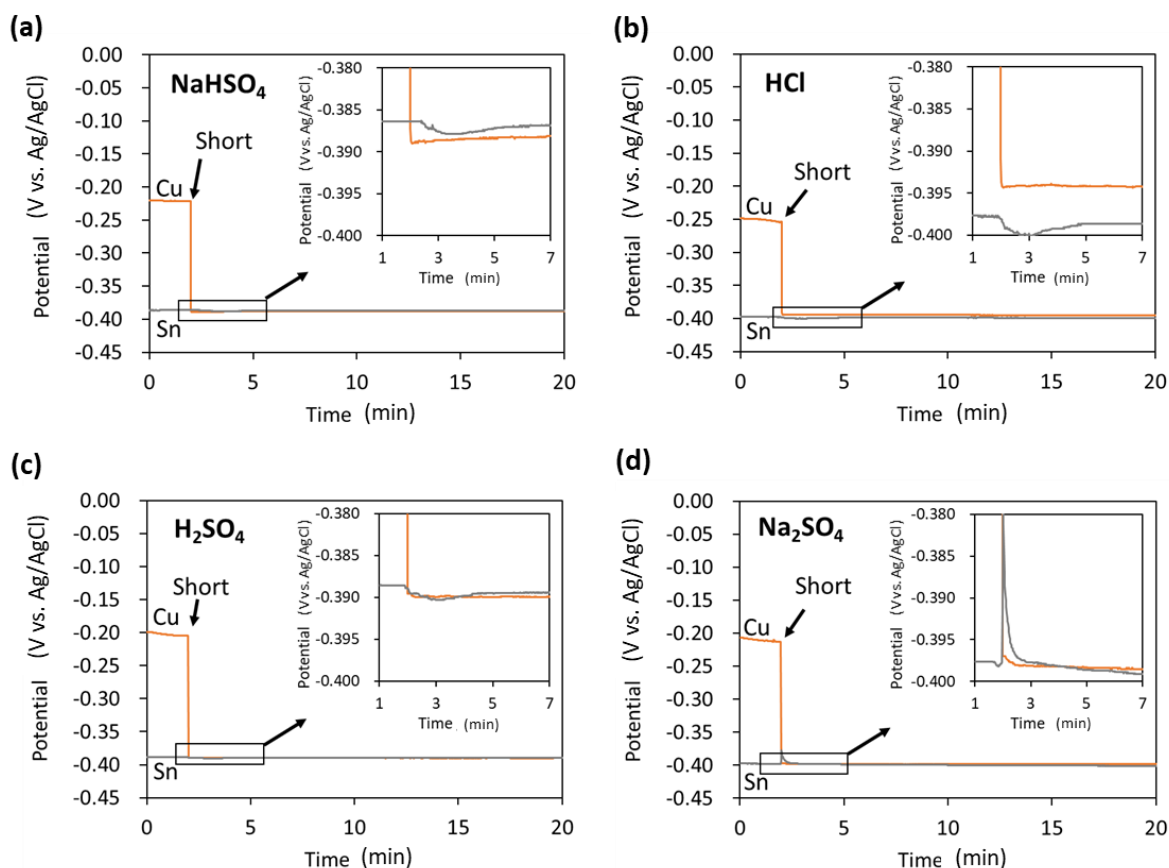


図 3.4.4 浸漬電位の測定結果

銅、スズの参照電極に対する電位を示している。測定開始 2 分後に銅とスズを短絡させた。

(a) 硫酸水素ナトリウム水溶液 (b) 塩酸 (c) 硫酸水溶液 (d) 硫酸ナトリウム水溶液

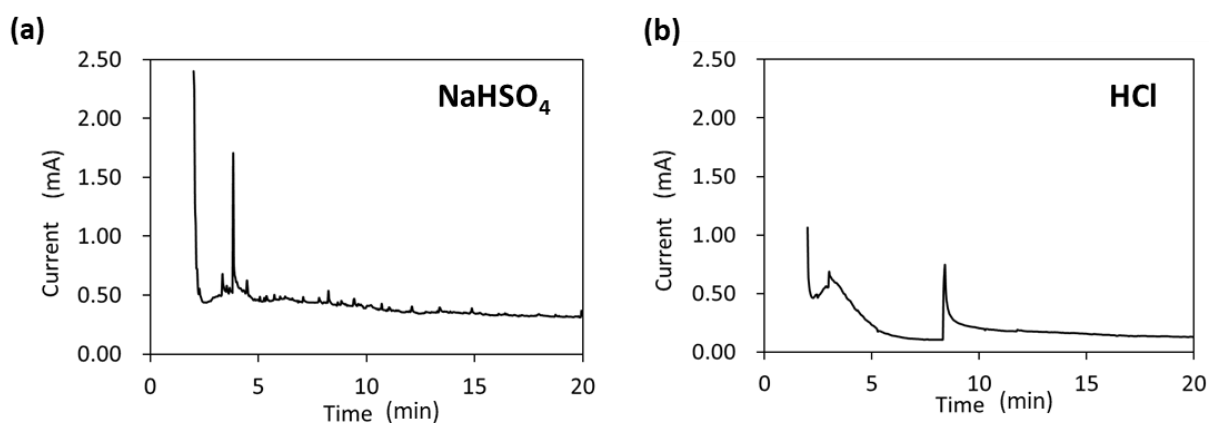


図 3.4.5 短絡電流の測定結果

銅、スズの間に流れる電流値を示している。測定開始 2 分後に銅とスズを短絡させた。

(a) 硫酸水素ナトリウム水溶液 (b) 塩酸

3.5 高等学校授業における実践

本教材の有用性を確認するために、高校生 68 名を対象にした生徒実験と、教員 17 名を対象にした研修会を実施した。

3.5.1 公立高等学校における生徒実験

埼玉県内の公立高等学校において 2 年生化学選択の生徒 37 名（男子 25 名，女子 12 名）に，スズめっきおよび青銅めっきへの誘導の実験を実施した（2018 年 12 月 7 日）。生徒は 3 または 4 名で班を組んだ。授業の概要を表 3.5.1，生徒実験の様子を図 3.5.1 に示す。

表 3.5.1 実験授業の概要

時 間	内 容
準備(1 分)	挨拶，席の移動
説明(10 分)	スズめっきと青銅めっきの原理，操作説明
実験(20 分)	スズめっきと青銅めっきの作製と観察
片付け(4 分)	廃液などを所定の場所に回収
まとめ(10 分)	実験のまとめとアンケート



図 3.5.1 生徒実験の様子

【実験操作】

生徒実験における実験操作は、先述の最適条件に従って以下のように設定した。

- ① 100 mL ビーカーにめっき液（0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液 20 mL に塩化スズ(II)二水和物 0.90 g, SDS74 mg）を混合した溶液）を 20 mL 入れ、砂状スズ 4.0 g を加える**。
- ② ①のビーカーを、三脚、金網の上に置き、ビーカーの中に銅板（キシダ化学, 10×20×0.50 mm）8 枚をできる限り重ならないように入れる。
- ③ めっき液をブンゼンバーナーで 5 分間加熱した後、銅板をピンセットで取りだし、水道水で水洗いして汚れを取る。
- ④ ガスバーナーを強火(空気過剰)にし、ピンセットを用いてスズめっきした銅板を酸化炎の中に入れる。
- ⑤ 銀白色の銅板がやや黄色になりかけた瞬間(約 7 秒後)にあらかじめビーカーに入れた水道水の中に銅板を入れ、急冷する。

【アンケート結果と生徒の感想】

実験後のアンケートでは 1～5 の 5 段階で、数値が大きいほど好意的な評価として回答を求めた。なお、実験操作の難易度については、数値が大きいほど簡単な実験操作であることを示す。表 3.5.2 に、評価値の度数分布を示す。スズめっきの生成および青銅めっきへの誘導について、各実験における観察結果と生徒が感じた操作の難易度の関係をカイ二乗検定した。その結果、スズめっきの生成については両者の分布に有意差は認められなかった ($p=0.36>0.05$)。これに対して青銅めっきへの誘導については両者の分布に有意差が認められた ($p=0.00017>0.05$)。これは、青銅めっきへの誘導が難しかったと回答した生徒が多かったことに起因すると考えられる。青銅めっきへの誘導は、スズめっきされた銅板をブンゼンバーナーの酸化炎で約 7 秒間加熱した後、水道水で急冷するが、タイミングや銅板を炎から外して水につけるまでの素早さが重要となる。したがって、十分に実験操作を理解し、素早く銅板を水に浸した生徒は青銅めっきへの誘導が成功しやすいが、実験動作に時間のかかる生徒は失敗しやすい。この点が本実験を指導する上での留意点になると考えられる。

自由記述では、「銅板にスズめっきされる様子を観察できた。」「イオン化傾向から考えられる金属樹の逆の金属の析出が観察できるところが面白い。」「金属の拡散を観察できて面白かった。」という記述が散見された。表 3.5.2 における実験全体の満足度の分布も合わせて、実験全体に対する生徒の情意面での満足度は良好であった。以上のように本実験は、高等学校化学の授業における実験教材として、十分に活用できると考えられる。

表 3.5.2 アンケートの結果

質問内容	評価と度数					カイ二乗検定の結果
	5	4	3	2	1	
スズめっきの観察	35	2	0	0	0	$\chi^2=3.162$, 非有意
スズめっきの実験の難易度	30	7	0	0	0	
青銅めっきの観察	10	23	4	0	0	$\chi^2=5.185$, $p<0.05$
青銅めっきの実験の難易度	8	6	13	10	0	
実験全体の満足度	28	8	1	0	0	

3.5.2 教員向け実験講習会における評価

東京理科大学で実施された教員免許状更新講習会の参加者 20 名に、本実験を実施した（2018 年 8 月 3 日）受講者は 2 名で班を組み、実験を行った。なお本実践は、硫酸水素ナトリウムの効果を見出す前であったため、塩化カリウムを用いためっき浴を用いた。したがって実験条件（めっき浴の成分）については硫酸水素ナトリウムを用いる本研究の方法とは異なるが、実験操作の手順については同じである。そこで本節では、主に前節で浮かび上がった操作上の指導留意点に関する現場教員の意見を記す。

【実験操作】

実験操作は 3.5.1 の生徒実験を基本とし、めっき液には 0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液の代わりに 3.0 mol/L 塩化カリウム水溶液を用いた。

【アンケート結果と参加者の感想】

実験後のアンケートでは 1～5 の 5 段階で、数値が大きいほど好意的な評価として回答を求めた。なお、実験操作の難易度については、数値が大きいほど簡単な実験操作であることを示す。表 3.5.2 に、評価値の度数分布を示す。表 3.5.3 に評価値の度数分布を示す。

母集団が小さいので、実験操作の難易度の分布についてノンパラメトリック検定（ウィルコクソンの順位和検定）を行った。その結果、スズめっきの生成および青銅めっきへの誘導の両方について有意差は認められなかった（ $p>0.05$ ）。これは、様々な実験操作に慣れている教員が本実験を行ったために、生徒が実験を行った場合と比較して、青銅めっきへの誘導が難しかったと回答した教員が少なかったことに起因すると考えられる。また、情意面での評価はきわめて良好であった。スズめっきの実験操作において 2 と回答した理由としては「使用する試薬の種類が多い」、青銅めっきの実験操作において 1, 2

と回答した理由としては「火であぶるタイミングが難しい」という意見の反面、「難しくもあり面白い」という意見があった。

青銅めっきへの誘導は、スズめっきの厚さ、ガスバーナーの強さ、炎かざす位置、時間を実験者全員が統一することが難しい。したがって、青銅めっきの出来栄に個人差があり、難易度が高いとの評価がある。しかし、多少のテクニックを要する実験操作が生徒の工夫を促し、生徒実験の面白さへとつながると考える。

自由記述欄には、「楽しく取り組める実験であると思います。時間もかからず、実験後に考察やまとめの時間が取れそうで良いと思います。」「手順も簡単で時間をかけずに行うことができ、ガスバーナーによる加熱も短時間なので現場で実践するのも容易だと感じた。」「めっきで用いる溶液が強酸・強塩基性ではないため安全でよい。原理の説明が少し上級になるため発展などで扱うことも可能だと思う。」などの好意的な意見を多数いただき、実験全体に対する満足度は良好であった。

また、「片状の銅板がメジャーな試薬ではないので高価に感じた。」「突沸したので蓋などをするとよい。」という意見があった。授業時間・実験予算の不足は現場の切実な意見である。また、加熱について

表 2.6.4 実験内容に関するアンケートの結果

質問内容	評価と度数					ノンパラメトリック 検定の結果
	5	4	3	2	1	
スズめっきの観察	17	3	0	0	0	U=7.500, 非有意
スズめっきの実験操作	17	2	0	1	0	
青銅めっきの観察	14	5	1	0	0	U=9.500, 非有意
青銅めっきの実験操作	9	4	4	2	1	
実験全体の満足度	15	0	2	0	0	
実験の所要時間	14	4	1	1	0	



図 3.5.2 実験講習会の様子

は、ビーカー内に沸騰石を入れたが、激しい沸騰が起きたようである。弱火での加熱で十分であるので、火加減を調節するように指示を出す必要がある。

3.6 結論

本章で述べた検討の結果、以下の(a), (b)が明らかとなった。

- (a) 銅板状への湿式スズめっきにおいて、めっき液に 0.10 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液 20 mL, 塩化スズ(II)二水和物 0.90 g(4.0 mmol), 砂状スズ 4.0 g, ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)74 mg(0.22 mmol)を用いた。3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液または塩酸を用いる従来法と比較して、実験室環境への負担と操作上の危険が少ない上に、溶質のモル濃度が 1/30 倍であるにも関わらず、スズの析出量は 1.2 倍となった。
- (b) めっき後の銅板を強火のブンゼンバーナーの酸化炎で強熱し、銀白色の銅板がやや黄色になりかけた瞬間(約 7 秒後)に、ビーカーに入れた水道水の中に銅板を入れて急冷することで、銅板を用いた場合のスズめっきから青銅めっきへの誘導を可能にした。

本実験では、銅板の色の変化を観察することで生徒の興味・関心を喚起することができる。また高等学校化学では、気体または液体が熱運動によって拡散が起きることを学習する。しかし固体中での拡散は扱われることがない。生徒にとって本実験は、固体の拡散を実際に観察し、理解する貴重な機会となる。また、生徒は本来卑金属であるスズが貴金属である銅にめっきされることを不思議に思うはずである。アンダーポテンシャル析出は、高等学校化学において扱われることはない。大学においても、電気化学等を扱う専門的な講義においてのみ扱われる内容である。これらの内容について生徒から質問が出た場合には、生徒のレベルによってさまざまな回答が想定されるが、スズ上のスズ原子よりも、銅上のスズ原子の方がエネルギー的に低く安定な場合があることなどを伝えることなどが考えられる。生徒がこのような疑問を持てば、科学の原理の追及につながる発展的な内容を学習する良い機会となる。

3.7 参考文献

- 1) 文部科学省, 高等学校学習指導要領(平成 30 年告示)解説理科編理数編, 実教出版社, 2019, p.35.
- 2) 相原惇一ほか 8 名, 新版化学改訂版, 実教出版, 2017, p.176.
- 3) B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*, University of Wisconsin, Madison, WI, 1992, Vol. 4, pp. 263-268.
- 4) 堀 葉月, 井上正之, 化学と教育 2010, 63, 508.
- 5) 瀬尾真浩, 材料と環境 2012, 61, 341.
- 6) 渡辺 正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 基礎化学コース電気化学, 丸善, 2001, p.109.
- 7) J. Horkans, I. C. H. Chang, P. C. Andricacos, H. Deligianni, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 2244.
- 8) 電気鍍金研究会編, 次世代めっき技術-表面技術におけるプロセス・イノベーション-, 日刊工業新聞社, 2004, pp. 211-213.
- 9) 赤堀四郎, 木村健二郎監修, 増訂化学実験辞典, 講談社, 1973, p.325.

- 10) F. A. コットン, G. ウィルキンソン, P. L. ガウス著, コットン・ウィルキンソン・ガウス基礎無機化学 [原著第3版], 中原勝儼訳, 培風館, **1998**, p.380.
- 11) U. Unal, G. Somer, *Turk. J. Chem.* **2011**, *35*, 73.
- 12) M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 6th ed., Oxford university press, Oxford, **2014**, pp. 23-76.
- 13) Charlie Sanabria, A new understanding of the heat treatment of Nb₃Sn superconducting wires, FLORIDA STATE UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL, **2017**, p 44.
- 14) 梁 海鷹, 近沢正敏, 渡辺 徹, 日本金属学会誌 **1999**, *63*, 474.
- 15) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭和, 化学辞典, 東京化学同人, **1994**, p.747.
- 16) 鈴木崇広, 化学と教育 **2017**, *65*, 592.
- 17) P. Atkins, L. Laverman, J. Loretta 著, アトキンス一般化学 (下), 渡辺 正訳, 東京化学同人, **2015**, pp.255-257.
- 18) J.A. Young, *Journal of Chemical Education* **2005**, *82*, 1143.
- 19) J. A. Young, *Journal of Chemical Education* **2004**, *81*, 1562.
- 20) 深野和裕, 化学と教育 **2014**, *62*, 396.
- 21) National Center for Biotechnology Information. Compound Summary for CID 516919.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/516919> (2021 年 3 月 10 日確認)

注釈

- * 銅板の大きさは、銅板全体がブンゼンバーナーの酸化炎に入る大きさでなければならない。
- ** 銅板に指紋や皮脂が付着すると、めっきにむらができるため、準備、実験のすべての工程において銅板を直接素手で触ってはいけない。ピンセットもしくは必要に応じて手袋を使用する。

第4章 総括

4.1 研究の成果

4.1.1 研究の背景と目的

2016年12月の中央教育審議会答申には、生徒自身が観察、実験を中心とした探究の過程を通じて課題を解決したり、新たな課題を発見したりする経験を可能な限り増加させていくことが重要であると記載された。さらに2018年告示の高等学校学習指導要領理科編理数編では、単元ごとに扱う実験例が記載された¹⁾。表4.1.1、表4.1.2に高等学校化学基礎および化学において例示されている実験をまとめた²⁾。学習指導要領には、化学基礎14、化学21の実験例を記載しているのみであり、実際の実験操作、手順等は各教員が教科書や指導書、書籍などから得た情報などをもとに生徒に指導する。したがって、化学実験を行う際に、試薬の危険性についての知識が十分でなかったり、反応条件の選択を誤ったりした場合、事故や健康被害等を引き起こす可能性がある。中等化学教育で行う実験は、古典的な実験手法によるものが多く、各単元における基本的な知識や実験操作の定着などの化学教育上の重要な要素を多く含むものの、先人たちが検討・開発してきた結果を参照しつつ、より温和な実験条件に転換した上で、実験のスケールを小さくするなどの改良を行う必要がある。

表 4.1.1 高等学校学習指導要領理科編理数編「化学基礎」に記載されている実験例

(1) 化学と人間生活	<ul style="list-style-type: none">・ 醤油、味噌、梅干しなどから食塩を取り出す（混合物の分離）・ 炎色反応による成分元素の検出・ 硝酸銀水溶液による塩化物イオンの検出
(2) 物質の構成	<ul style="list-style-type: none">・ イオンでできた物質について、固体、熔融塩、水溶液における電気伝導性の比較・ 物質の極性と溶解性・ 金属の電気伝導性、展性、延性
(3) 物質の変化とその利用	<ul style="list-style-type: none">・ 分子量既知の気体と分子量未知の気体の同体積での質量比較により気体の分子量を求める・ 炭酸カルシウムと塩酸を反応させる実験などを通して、化学反応式の係数の比と化学反応における物質量の関係性について見出す。・ 食酢の中和滴定・ 酸化剤と還元剤の反応・ 金属のイオン化傾向の比較、金属樹・ 水道水中の遊離残留塩素濃度の測定・ 市販の飲料や食品に含まれるアスコルビン酸の検出・ セッケンなどの洗剤の洗浄作用

表 4.1.2 高等学校学習指導要領理科編理数編「化学」に記載されている実験例

(1) 物質の状態と平衡	<ul style="list-style-type: none"> ・減圧下での沸騰 ・ボイルの法則やシャルルの法則の検証 ・気体の分子量測定 ・金属結晶の模型づくり ・極性分子と無極性分子の溶解 ・希薄溶液の凝固点の測定
(2) 物質の変化と平衡	<ul style="list-style-type: none"> ・ヘスの法則 ・鉛蓄電池や燃料電池の作製 ・ファラデーの法則 ・濃度，温度および触媒の反応速度への影響 ・ルシャトリエの原理 ・酢酸の電離定数
(3) 無機物質の性質	<ul style="list-style-type: none"> ・ハロゲンの単体の酸化力の違い ・鉄，銅，銀などの単体及び化合物の性質を調べる実験 ・金属イオンの分離
(4) 有機化合物の性質	<ul style="list-style-type: none"> ・アルカン，アルケン，アルキンの性質を調べる ・エステル合成や加水分解 ・フェノールの性質を調べる ・芳香族化合物の分離 ・ナイロンや熱硬化性樹脂の合成 ・糖類やタンパク質の性質を調べる

本研究では「周期表第 14 族元素を題材とする実験教材の開発」に関する研究を行った。筆者は第 14 族元素の中で、特にスズと鉛に着目し、電気化学分野での実験教材を検討した。スズは合金やめっき、鉛は鉛蓄電池などに用いられており、これらの実験教材では、めっきや電池の仕組み観察・実験を通して学習することにより、基本的な実験操作を身につけ、反応の原理等を観察・実験を通して理解を深めるという観点から重要性が大きい。従来のスズめっきおよび鉛蓄電池の生徒実験には、硫酸水溶液、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液といった試薬が用いられ、これらの物質が実験室に漏出すると実験室環境への負荷が大きく、葉傷や喉や気管を刺激するミストが発生する危険性があった。この観点から従前の実験教材には改善の余地があった。こうした状況を踏まえて、筆者は博士後期課程において「電解質に硫酸水素ナトリウムを用いる鉛蓄電池」と「温和な条件での銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導」を研究テーマとし、安全で学習効果が高く、生徒の興味・関心が高まる実験教材の開発を行った。

本研究では共通に硫酸水素ナトリウムを用いた。硫酸水素ナトリウムの電離によって生じる硫酸水素イオンの酸解離定数 pK_a は 1.99 であり、金属の表面処理、洗浄剤、食品添加物として用いられる。

また固体試薬である硫酸水素ナトリウムは、液体試薬である硫酸と比べて扱いやすく、これを用いることで実験の安全性が向上することが期待される。

4.1.1 電解質に硫酸水素ナトリウムを用いる鉛蓄電池（第2章）

鉛蓄電池が二次電池になることの本質は、放電時に生成した硫酸鉛(II)が電極表面に残ることにある。電解質水溶液として硫酸水溶液を用いる従来の実験方法では、硫酸鉛(II)が電極表面から剥離することで電解質水溶液が白濁する。このため電解質水溶液中の硫酸が充・放電を繰り返すごとに減少し、充電を行っても電解質水溶液を放電前に近い状態に戻すことができず、教科書に記載された通りの実験結果が得られないという問題点があった。本研究では鉛蓄電池の電解質水溶液として硫酸水素ナトリウム水溶液を用いることで、放電時の生成物である硫酸鉛(II)の剥離による電解質水溶液の白濁が起こりにくいこと、充電と放電に伴う極板の色の変化が明瞭に観察でき、教科書に記載された通りの鉛蓄電池の性質を生徒に示すことができることを見出した。これは電極上に緻密な黒色の β - PbO_2 の結晶が生成し、放電時にその表面に硫酸鉛(II)が生成することで結果的に硫酸鉛(II)が電極上に密に生成して電極から剥離しにくくなったためと考えられる。

硫酸水溶液を用いる従来の生徒実験の方法では電解質水溶液が白濁するため、実験を行うごとに鉛を含む硫酸水溶液を廃棄する必要がある。例えば、1 班につき 80 mL の硫酸水溶液を使用し、1 クラスにつき 10 班、1 学年 9 クラスで生徒実験を行うと仮定する。この条件で鉛蓄電池の生徒実験を行った場合、合計 7.2 L の廃液を処理する必要がある。一方で、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる場合は、極板から硫酸鉛(II)が剥離しないため、1 クラスの生徒実験の終了時に電解質水溶液を回収して次のクラスに再利用することができる。上記と同じ条件で 1 班につき 80 mL の硫酸水溶液を使用する場合、1 クラス(10 班分)相当の 0.8 L の電解質水溶液を用意すればよい。したがって、実験費用と廃液量を大幅に減らすことができる。高等学校において、業者による廃液回収は通常年に一度程度であるため、廃液量が減ることは大きな利点である。さらに濃硫酸を希釈する溶液調製の際には、液だれや希釈時の発熱による危険が伴う。また滴定を行わなければ、正確なモル濃度の硫酸溶液を調製することができない。これに対して硫酸水素ナトリウムは固体試薬であるため、溶液調製や濃度計算が容易であるとともに、衣類や皮膚に付着した場合の損傷や薬傷の危険性が少ない。以上のように硫酸水素ナトリウムを用いれば、硫酸水溶液を用いる従来法よりも安全に実験を行うことができる。なお硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合、起電力は硫酸水溶液を用いる場合より 0.04 V 低い値となったが、教育現場では、放電の際に、モーターや電子ブザー、豆電球等を用いるため、この程度の端子電圧の差による生徒実験の結果への影響は極めて少ない。

鉛蓄電池の電解質水溶液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いることを疑問に思う生徒もいるはずである。教科書レベルの解答であれば、硫酸水素イオンの電離によって硫酸イオンが生成することに触れ、現行の教科書に記載されている硫酸イオンを用いた鉛蓄電池の反応式を指導することが可能である。また水溶液中における硫酸の二段階目の電離が起きにくいことに触れながら、国内・外の大学では鉛蓄電池の反応式に硫酸水素イオンが用いられていることに触れるなど、平衡論を絡めた発展的な指導を行うことも考えられる。本実験は、高等学校における授業だけではなく、探究活動やクラブ活動などでも応用できると考えられる。

4.1.2 銅板のスズめっきと青銅めっきへの誘導（第3章）

これまでに、青銅めっきに関する教育用実験がいくつか報告されているが、そこでは 3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液または 3 mol/L 塩酸を用いためっき液が使用されており、加熱時に水酸化ナトリウム水溶液の突沸や飛散、塩化水素が漏出するという懸念があった。本研究ではめっき液の酸成分として硫酸水素ナトリウム水溶液を用いたところ、従来の 3 mol/L 塩酸を用いる実験と比較して、電解質水溶液の濃度を 1/30 の 0.10 mol/L に設定しても、スズの析出量が 0.0457 g/cm² から 0.0587 g/cm² の 1.2 倍となった。めっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合の浸漬電位と短絡電流をポテンシostat/ガルバノstatを用いて測定すると、単独浸漬の場合の電位では、銅電極の方がスズ電極よりも貴（高電位）であるが、銅とスズを短絡させた場合には銅が大きく卑（低電位）に移行した。さらに、めっき液に硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合、塩酸と比較して短絡電流が大きくなった。以上のことから、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合に塩酸よりもスズの析出量が増える理由は、アンダーポテンシャル析出が起き、より多くの電子が流れたためと考えられる。

また、従来の塩酸を用いためっき浴では、容器の口を脱脂綿で覆い、炭酸水素ナトリウム水溶液で湿らせることで加熱時に発生する塩化水素をトラップしていたが、硫酸水素ナトリウム水溶液を用いる方法では、有毒な気体の発生がなく、実験室環境への負荷が少ない方法でスズめっきができるようになり、めっき量と安全性が向上した。また、空気過剰にしたガスバーナーの外炎で約 7 秒間銅板の場所を動かすことなく加熱して急冷することで、従来は難しいとされてきたスズめっきされた銀色のスズめっき銅板（主成分 Cu_{6.26}Sn₅）をから金色の青銅めっき（主成分 Cu₁₀Sn₃）への誘導が可能となった。

銅板へのスズめっきの実験を通して、イオン化傾向が小さな銅板の表面にイオン化傾向が大きなスズがめっきされることを疑問に思う生徒がいるはずである。このような場合には、スズ原子がスズの表面により、銅板上の方がエネルギー的に低く安定な場合があり、このような金属の析出をアンダーポテンシャル析出という現象であると生徒に説明してもよい。実際、日常生活においては鉄の腐食を防ぐために、鉄に亜鉛をめっきした亜鉛めっき鋼板（トタン）が利用されていることからわかる通り、イオン化傾向の小さな金属にイオン化傾向の大きな金属をめっきする例は身の回りに存在する（亜鉛めっき鋼板は、溶融めっきまたは電解めっきで作製されることが多い）。また、スズめっきから青銅めっきへの誘導では、固体の拡散を観察することができる。亜鉛めっきから黄銅めっきへの誘導はガスバーナーの加熱により容易に進行するが、スズめっきから黄銅めっきへの誘導では強熱が必要である。このことから、スズ原子間の結合が亜鉛原子間の結合より強固であることを確認できる。

本研究の過程で高等学校、教員対象の研修会での実践結果をもとに、教材としての有用性が見出された。安全性が高く、銅板を用いた場合においても青銅めっきへの誘導を可能とした本教材は、金属板の色の変化が魅力的なだけでなく、生徒が科学の原理の追及につながる発展的な内容を学習する良い機会となる。

4.2 今後の課題

生徒実験における教材の充実、現場教員が共通して目指すところである。しかし、これを阻む以下のような現状と課題がある。

(a) 定期考査や模擬試験の得点、大学進学実績など容易に可視化される成果が重視され、知識偏重の講

義や、問題演習に取り組ませる授業が増加している。

- (b) 生徒には座学中心の学習スタイルが定着し、実験を通して得られる体験・経験、化学への興味・関心、観察や他人との議論を通して得られる思考力の育成が後回しになっている。
- (c) 授業・準備時間の不足、実験・教材費の不足、教員の実験指導のスキル不足が起きている。実際、2018 年の全国の高校 672 校の調査によると、実験を「全く実施していない」「授業時間の 1 割未満」と回答した学校は 65%である³⁾。

これらの問題を解決することができるのもまた、現場の教員である。多くの現場の教員が、短時間で実施が可能であり、準備物が少なく低予算、安心・安全で教育効果の高い実験教材を求めている。2018 年の学習指導要領改訂では、これまで以上に安全性の確保、事故防止、環境への配慮が求められている⁴⁾。今回筆者は、鉛蓄電池とスズめっきと青銅めっきへの誘導について検討を行ったが、今後も 14 族元素を中心に、中学校理科や高等学校で実施される数多くの実験について分析を行い、上記の視点に立脚した教材開発に取り組み、学校教育を通して社会に貢献したい。

4.3 参考文献

- 1) 文部科学省，高等学校学習指導要領（平成 30 年告示）解説理科編理数編，実教出版社，2019，p.8.
- 2) 文部科学省，高等学校学習指導要領（平成 30 年告示）解説理科編理数編，実教出版社，2019，pp.85-112.
- 3) 河合塾，教科に関するアンケート集計結果，河合塾，**2018**.
- 4) 文部科学省，高等学校学習指導要領（平成 30 年告示）解説理科編理数編，実教出版社，2019，p.85.

謝辞

本研究をすすめるにあたり、研究方針から博士論文の細部にわたるまで終始熱心にご指導と激励を賜りました東京理科大学理学部化学科 井上正之教授に心から感謝の意を表します。井上正之教授には、日々の研究指導だけでなく、教員として生徒・学生と向き合う姿勢を学ばせていただきました。

また、松田良一教授、武村政春教授、太田尚孝教授、駒場慎一教授には公聴会、研究発表会においてご指導いただくとともに、本論文をご精読いただきました。久保田圭准教授には、機器分析についてのご助言、ご指導を賜りました。先生方に心より感謝申し上げます。

井上研究室の皆様にも大変お世話になりました。増田泰大氏、小林純也氏、今野貴之ならびに四元一輝氏ら研究室のメンバーには、研究室の一員として快く受け入れていただきました。また、現職教員の松岡雅忠氏、前田敏和氏には多くのアドバイスをいただきました。

卓上電子顕微鏡をお貸しいただいた株式会社日立ハイテクの寺田大平様をはじめとする皆様にお礼申し上げます。

埼玉県立坂戸高等学校、大妻嵐山中学校・高等学校の皆様には、在職のまま研究活動をすすめるにあたりご協力をいただきました。この経験を現場に還元するとともに、今後も教材研究に励む決意です。

最後に、大学院の進学を快諾し、応援してくださった父、母、弟、祖父、祖母、妻に深く感謝の意を表して謝辞とさせていただきます。

2021 年 6 月 25 日

鈴木 崇広

実験 鉛蓄電池

鉛蓄電池は 1859 年にフランスのプランテが発明し、現在でも自動車のエンジン始動用として多く使用されている。今回は鉛蓄電池を作製し、その反応について観察する。

準 備

〔器具〕 100 mL ビーカー、電極板ホルダー、リード線 2 本、ソーラーモーター、単 1 電池 2 本、電池ボックス、デジタルテスター、キムワイプ

〔試薬〕 鉛板 2 枚、2 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液 80 mL

操 作

- ① 100 mL ビーカーに硫酸水素ナトリウム水溶液を約 80 mL 入れる。
- ② 鉛電極 2 枚を電極板ホルダーに差し込み、①の水溶液に浸す。
- ③ 鉛蓄電池と電池をリード線で結び、2 分間充電する。
- ④ 電池をモーターに付け替え、放電する。このとき、モーターが回っている時間を計測する。
- ⑤ ③、④と同様に充放電を合計 3 回繰り返す。
- ⑥ 充電後、電極板ホルダーを 2 cm ほど持ち上げて放電する。放電後、電極を持ち上げ、電極の色の変化を観察する。
- ⑦ 電極表面の水分をキムワイプでとり、デジタルテスターを用いて電極表面の抵抗値を測定する。

注 意

- ① 電子部品に水溶液が付着しないように注意する。付着したら、雑巾で拭き取ること。
- ② 実験後、水溶液を回収する。

結果と考察

1. 本実験の装置を図示せよ。

2. 放電時間の記録

1 回目	2 回目	3 回目	平均
秒	秒	秒	秒

3. 抵抗値の測定。測定場所と値を図示せよ。

実験日	月 日()	組・番	・	氏名	
-----	--------	-----	---	----	--

結果と演習

1. 充電時の電極の様子について説明せよ。
2. 放電時の電極の様子について説明せよ。
3. 放電時に電極を半分持ち上げた際の電極の様子について説明せよ。
4. なぜ鉛蓄電池は、充・放電することができるのか説明せよ。
5. 電解液中には、 SO_4^{2-} や HSO_4^- などのイオンが多量に存在するにも関わらず、放電できる電力に限りのあるのはなぜか。
6. 次の文を読んで、下の各問いに答えよ。

鉛蓄電池は、(ア)を負極、(イ)を正極として希硫酸に浸したもので、自動車の電源などに広く使われている。鉛蓄電池の放電、充電における変化は、次のようにまとめられる。

$$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}_2 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 - (1) (ア)、(イ)に適当な物質名を入れよ。
 - (2) 放電に伴う負極および正極での変化を電子 e^- を用いた反応式で表せ。
 - (3) 充電するとき、外部電池の負極につなぐのは、鉛蓄電池の正極か、負極か。
 - (4) 充電するとき、希硫酸の濃度はどのように変化するか。

実験 青銅めっき

人類は、種々の材料を利用してきた。金属のうち、古くから装飾品などに利用されてきたのが銅とスズの合金である青銅である。今回の実験では、銅板をスズめっきした後に青銅めっきへ誘導する。

準 備

〔器具〕 100 mL ビーカー、500 mL ビーカー、ピンセット、三脚、金網、ガスバーナー

〔試薬〕 銅板 (1×2 cm)、砂状スズ、塩化スズ-ドデシル硫酸ナトリウム-硫酸水素ナトリウム溶液 (0.5 mol/L 硫酸水素ナトリウム水溶液 200 mL に塩化スズ (Ⅱ) 二水和物 1.0 g, SDS 0.7 g を溶かしたもの)

操 作

- ① 100 mL ビーカーに、砂状スズ 4 g を取り、塩化スズ-ドデシル硫酸ナトリウム塩酸混合液 20 mL を入れる。
- ② 操作 1 のビーカーに銅板を 12 枚 (一人当たり 3 枚) を入れ、ガスバーナーで 5 分間加熱する。
- ③ 加熱後、銅板をピンセットで取りだし、水道水でよく水洗いする。
- ④ 500 mL ビーカーに水道水を約 500 mL 入れる。
- ⑤ 操作 3 でスズめっきをした銅板をピンセットで持ち、空気を過剰にしたガスバーナーの外炎で加熱する。スズめっきした銅板がわずかに黄色くなった瞬間 (約 7 秒) に、水の中に銅板を入れる。

結 果

この実験の観察結果を書きなさい。

考 察

1. 銅板の表面にメッキされた銀色の物質は何であると考えられるか。
2. 銅板上にめっきされたスズを加熱することで青銅めっきになる理由を説明しなさい。
3. 青銅の特徴について書きなさい。
4. 日常生活において多くの金属が利用されているが、それらは合金であることが多い。2 つ以上の合金の利用例と、合金であることのメリットを紹介しなさい。

実験日	月 日 ()	組・番	・	氏名	
-----	---------	-----	---	----	--

主論文を構成する論文

- 1 硫酸水素ナトリウムを用いた鉛蓄電池

鈴木 崇広, 井上 正之

化学と教育 第 68 巻 第 12 号 532-535 頁 (2020 年 12 月)

- 2 Cu Plating with Sn and Subsequent Bronze Formation under Mild Conditions

Takahiro Suzuki, Masayuki Inoue

Journal of Chemical Education, Vol.98, No.3, pp.946-950. (2021 年 3 月)

DOI: 10.1021/acs.jchemed.0c00552