

寒天ゲルを用いた高出力電池の開発と
教育実践

長野県松本深志高等学校

(業績分担者) 長野県松本深志高等学校

(業績分担者) 長野県松本深志高等学校

(業績分担者) 長野県松本深志高等学校

西 牧 岳 哉*

湯 澤 未季校**

鈴 木 博 之***

富 澤 祐 樹****



目 的

中学校や高等学校の生徒実験における手作り電池の実践例は数多くある。しかし、その多くは低出力で、モーターを用いてプロペラを回転させたり、電子メロディーを鳴らしたりすることができる程度であり、豆電球(1.5V用)を点灯させることはできない。このような低出力の電池であれば、負極活物質(還元剤)と正極活物質(酸化剤)の組み合わせを変えることによって無数の種類をつくることができる。しかし、将来を見据えた教育として大切なことは、単に「電池をつくる」ことではなく、「如何にして高性能な電池をつくるか」ということではないかと思っている。

高出力な電池をつくれれば、活物質の反応量が高等学校にある電子天秤で測定でき、流れた電気量を測定することによって生徒実験でファラデー定数(以降 F と略す)を検証することができる。ただし高出力な手作り電池であっても、組立が困難であったり手間がかかったりするようでは、授業中の生徒実験で使えない。

そこで筆者は1時限の授業時間内で生徒が高出力な手作り電池を組み立て、更に F を求めることができる授業実践を考案した。また、この電池をUSB電源として用い、実用的に近い性能を持つことを生徒に示した。そして、ダニエル型電池の比較として電解液や金属板を取り換えることにより、イオン化傾向の大きい金属の単体ほど強い還元剤であり、イオン化傾向の小さい金属の陽イオンほど強い酸化剤であることを、点灯した豆電球の明るさで示すことができた。

以上のような実践で、化学電池の原理を理解させるだけでなく、 F の検証を体験させ、更に手作り電池でも条件を整えればUSB電源として使えるほど高出力になることを実感させることができた。

現在の中高生にとって最も身近な化学電池はリチウムイオン電池ではないかと思う。未来を背負っていく若者には、この実践をきっかけに高性能電池の開発に興味を持ってもらい、リチウムイオン電池よりも安価

な材料を用いた二次電池の開発などに携わってもらいたいと考えている。

概 要

本作品はダニエル型電池の実践である。ダニエル電池のセパレーターは素焼きであるが、簡易的にセロハン膜を用いる方法もある。これらを中学・高校の授業で生徒実験として用いるには、いくつかの問題点がある。

まず、素焼きのセパレーターであるが、緻密な素焼きでは電解液の混合は起こりにくい、電池の内部抵抗が大きくなって電流が流れにくい。一方隙間の大きい素焼きでは内部抵抗は小さいが、電解液の混合が速く、自己放電(亜鉛と銅(II)イオンの接触による反応)がすぐに起こる。また、一般的には素焼きの筒を用い、構造上電解液を多量に使用する必要がある。

次にセロハン膜のセパレーターであるが、セロハン膜は透析膜としても用いられているように、銅(II)イオンを容易に通過させるので、電解液がすぐに混合してしまい、自己放電が顕著に起こる。これは化学電池として致命的な欠陥であり、セパレーターの機能が一時的で、電池が長持ちしない。

本作品では3Dプリンターで「電池の容器」(以降ケースと略す)と「寒天ゲルに電極板用の穴をあけるための板」(以降挿入板と略す)を作製した。これは硫酸ナトリウム水溶液に粉末寒天を煮溶かしたゾルをケースに流し込んで、更に挿入板を入れ、冷却・ゲル化したのち挿入板を引き抜くことで、薄い長方形の金属板が入るだけの穴を二つ、寒天ゲル内につくったものである。これにより素焼き板やセロハン膜の問題点をほぼ克服したダニエル型の電池ができた。

本作品のメリットは以下のようである。

- ・寒天ゲルは硫酸ナトリウム水溶液に粉末寒天を煮溶かして、容易に作ることができる。
- ・電解液は両極側に5~6 mL ずつ用いるだけで、準備

*にしまき たけや長野県松本深志高等学校 教諭 〒390-8603 長野県松本市蟻ヶ崎3-8-1

☎(0263)32-0003 E-mail tnishi@m.nagano-c.ed.jp

**ゆざわ みきえ 長野県松本深志高等学校 実習助手

***すずき ひろゆき 長野県松本深志高等学校 教諭

****とみざわ ゆうき 長野県松本深志高等学校 教諭

も廃液処理も容易である。

- ・使用後は、電極板用の穴に硫酸ナトリウム水溶液と亜鉛板を1日ほど入れておくことで拡散した銅(II)イオンの大半を除去することができ、寒天ゲルの再利用が可能である。
- ・1時限の授業中では、ほとんど自己放電が起こらない。
- ・電池の内部抵抗が小さいため、大きな電流を安定して取り出すことができる(高出力である)。

筆者はこのケースと挿入板で1.5 V用の豆電球が点灯するダニエル電池を作り、この豆電球を抵抗とした回路で電流量を測定し、電極板の質量変化と合わせて、高等学校の生徒実験でファラデー定数の検証が可能なることを確認した。

これに付随して、この電池を6個直列に繋げることで、USB電源として使えることを実演した。

更に、ダニエル電池以外の電池として、「マグネシウム-硫酸銅(II)電池」なども作製し、金属単体の還元力や、金属イオンの酸化力と関連付けて比較実験を行い、その違いを豆電球の明るさとして視覚化し、動画として授業で利用することができた。

教材・教具の製作方法

Ⅰ. 3Dプリンターによる電池パーツの作製

1. ケースとキャップ

まず、幅45 mm×長さ150 mmの金属板を用いるようにケースを設計した。外寸149×59×25 mm、厚さ1.4 mmで、ABS樹脂を用いて3Dプリンターで作製した。ABS樹脂を用いたのは、約70℃の寒天ゾルを入れるため、ある程度の耐熱性を必要としたからである。また、ケースの内側には前後に合計6個ずつの半円柱状突起を設け、寒天ゲルから挿入板を引き抜くときに、寒天ゲルごとケースから抜けてしまわないような工夫をした。また、ケースのキャップも作製した。このキャップをして、ビニールテープなどで密閉することにより、ゲルからの水分蒸発を防ぐことができ、長期間の保存が可能になった。

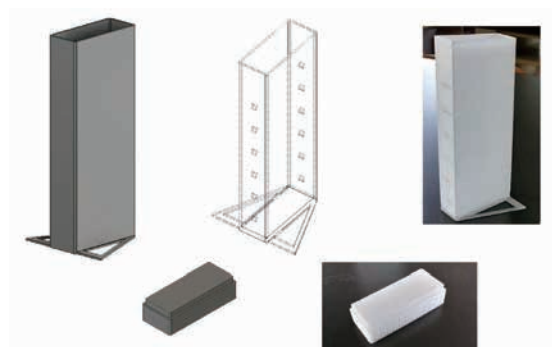


図1 上段はケース(中央は透過図)、下段はキャップ

2. 挿入板

厚さ1.5~1.3 mmで、幅が50 mm、長さ136 mmの板2つを土台に固定したものである。2枚の挿入板の間には9.0 mmの間隔があり、この間隔は出来上がった電池の寒天ゲルの壁の厚さとなる。すなわち「元祖ダニエル電池」の素焼き板に相当するものを、厚さ9.0 mmの硫酸ナトリウム寒天ゲルの板に換えたことになる。挿入板もケースと同様にABS樹脂を用いて3Dプリンターで作製した。



図2 挿入板(中央は真横から見た透過図)

Ⅱ. 硫酸ナトリウム寒天ゲルの作製

0.40 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液170 mLに寒天粉末2.4 gを加え、85℃以上に加熱して寒天をよく溶かした。硫酸ナトリウムの濃度は、できるだけ濃い方が電池の内部抵抗を減少させる。しかし、あまり濃すぎると寒天が溶けにくくなる。試行錯誤の結果、この濃度にした。加熱の際はホットスターラーを使用した。よくかき混ぜながら加熱すれば、ガスコンロと鍋でも問題ない。なお、寒天は伊那食品工業株式会社の「カリコリカン」を使用した。「カリコリカン」はゲル化後の強度が非常に高く、ゲルの形が崩れにくい。今回のような「寒天ゲルの壁」を作る用途に適していると判断した。

これを約70℃まで冷却した後、作製したケースに流し込んだ。約70℃まで冷却した理由は、高温によってABS樹脂製のケースや挿入板が変形することを極力防ぐためである。

上記の寒天ゾルを流し込んだケースに挿入板を挿し込み、常温で冷却する。十分に冷却した後、静かに挿入板を引き抜く。挿入板を引き抜いたあとの寒天ゲルには、挿入板2枚と同じサイズの穴が開いた状態になる。



写真1 挿入板を引き抜き、穴の開いたゲルをつくる

Ⅲ. 電池の保存と再利用

作製した電池は硫酸銅(Ⅱ)水溶液を入れてしまうと、徐々にではあるが、寒天ゲル中に銅(Ⅱ)イオンが拡散してしまうから、電池を使用する直前に電解液を入れなければならない。しかし、生徒実験で事前に電池を複数作って準備し、保管しておく必要性があることは多い。そのような場合は、ゲルに空いた2つの穴を0.50 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液で満たしてから、キャップをしてビニールテープ等で密閉し、常温保存すればよい。これにより、ゲルの乾燥と腐敗を防ぐことができる。寒天ゲルは高濃度の電解質に漬かっているのに、常温保存でも腐敗することはない。使用前には、満たされていた硫酸ナトリウム水溶液をしっかりと捨ててから電解液を入れる。

苦勞して寒天を煮溶かして作った電池は、できれば使い捨てではなく再利用したいものである。使用した電池は、まず電解液を捨ててから水でよくすすぐ。その後、両方の穴を0.50 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液で満たし、どちらの穴にも亜鉛板を入れて放置しておけばよい。1日ほど放置すれば、寒天中に拡散した銅(Ⅱ)イオンのほとんどは還元されて、亜鉛板上に銅が析出する。このようにして簡単に銅(Ⅱ)イオンが除去できる。亜鉛板上に析出した銅はスチールウールなどでこすって取ればよいが、銅(Ⅱ)イオン除去専用の亜鉛板を用意しておけば、そのたびに亜鉛板を磨いてきれいにする必要はない。

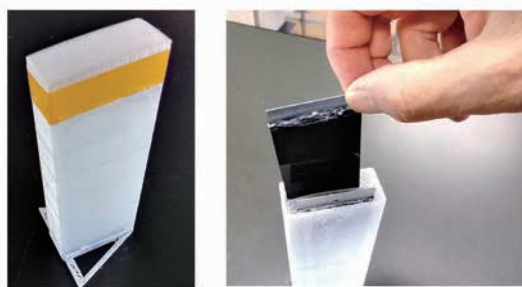


写真2 電池の保存と再利用

左：キャップとビニールテープで密閉
右：亜鉛板を入れて銅(Ⅱ)イオンを除去

なお、不要になった寒天ゲルは自然乾燥して重量を減らした後、廃棄すればよい。ゲルに含まれているのは、ほとんどが無害の硫酸ナトリウムなので、処分にあまり気をを使う必要はない。

学習指導方法

Ⅰ. ファラデー定数の検証（生徒実験）

1. 実験手順

- (1) 完全に乾いた亜鉛板と銅板（幅45 mm×長さ150 mm）（新品の銅板はスチールウールで磨き、表面を粗くしておく）の質量を電子天秤で正確に測定する。電子天秤は出来れば0.001 gまで測定できるものを

- 用いる（本作品ではSHIMADZU社製BX420Hを使用）。金属板1枚ごとの質量は測定誤差が大きいため、5グループの金属板5枚の質量もまとめて測っておく。
- (2) 予め作製しておいた寒天ゲル入りの電池ケースを用意しておく。寒天ゲルに空いた2つの穴の片方には0.75 mol/L 硫酸亜鉛水溶液を5~6 mL、もう片方には0.75 mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を5~6 mL入れる。電解液の体積は挿入する金属板の厚さによって異なる。予め金属板を挿入しても電解液が溢れないことを確認して必要な量を決めておく。
 - (3) 上記の電解液を入れた穴の硫酸亜鉛水溶液に幅45 mm×長さ150 mmの亜鉛板を入れる。また、硫酸銅(Ⅱ)水溶液には亜鉛板と同じサイズの銅板を入れる。断面図からわかるように、電解液用の穴は完全に寒天ゲルで囲まれており、短時間では電解液の混合が起こらないように設計してある。

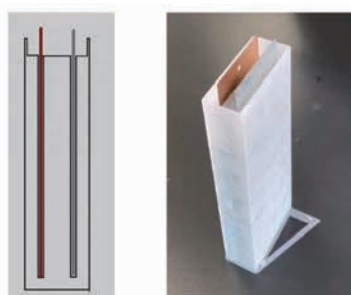


図3 寒天ゲルの穴に金属板を挿入（左は断面図）

- (4) ダニエル電池と電流計（今回はOWON社製のデジタルマルチメーターB35T+を使用）と豆電球（1.5 V用）を、みの虫クリップ付きコードで、直列に接続できる一手前まで準備する。
- (5) ストップウォッチの開始とともに回路を接続する。接続したら回路に触れない。接続しても豆電球が点灯しない場合は接触不良であるから、直ちに回路を切断し、ケーブルとの接触を確認する。
- (6) 0秒（接続直後）から30秒ごとに電流を測定し、数値をGoogleスプレッドシートやExcelに入力する。放電開始からちょうど10~15分の区切りの良い時間で回路を切断し、測定をやめる。

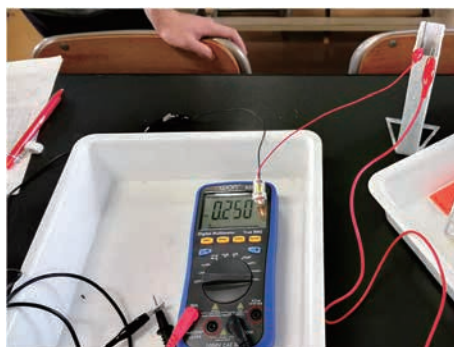


写真3 電流の測定

- (7) 電池から金属板を抜き出し、水道水でよくすすぐ。指でこすらずに、水道水をかけるだけにする。
- (8) 金属板をまんべんなくアセトンで濡らし、ドライヤーの冷風で蒸発・乾燥させ、完全に乾いたら質量を測る。金属板 1 枚ごとの質量は測定誤差が大きいため、5 グループの金属板 5 枚の質量もまとめて測っておく。
- (9) 金属板の質量差と流れた電気量からファラデー定数 F を計算して求める。電気量は平均電流 (A) に時間 (s) を掛けて求める。
- (10) 求めたファラデー定数 F をミリカンが求めた電気素量で割り、アボガドロ定数 N_A を求める。

2. 生徒実験の結果

令和 2 年 9 月から令和 3 年 9 月の間に勤務校の理系 3 年生延べ 10 クラス (1 クラス 5 グループ) で生徒実験として実施した。

電流値は生徒のスマートフォンやタブレット端末を利用して、Google スプレッドシートにその場で入力させた。Google スプレッドシートは、予め平均電流やグラフが表示されるように作っていた。

接触不良が確認されたグループを除けば、電流の変化はどのグループも緩やかで、200 mA 以上の電流を維持し、ほとんどのグループで豆電球は点灯し続けた。

また、両極の電解液をわずかに混ぜてしまったグループを除けば、顕著な自己放電は確認されなかった。電気量は 1 時限 (55 分) の中で求めることができた。

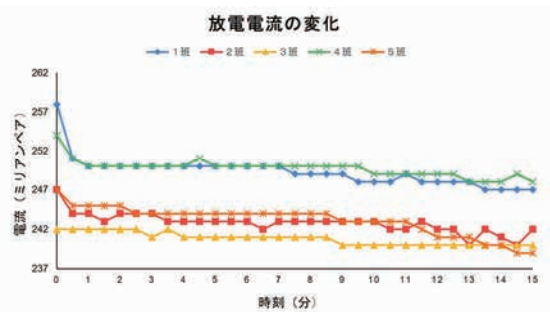


図 4 放電電流の変化例 (令和 2 年度 N 組)

表 1 2 年間の各クラスと 5 クラス合計の結果

令和 2 年度 (放電時間 15 分)	K 組	L 組	M 組	N 組	O 組	合計
電気量 (C)	1075.2	1066.4	872.8	1103.2	1080.9	5198.6
亜鉛の質量変化 (g)	0.344	0.344	0.272	0.343	0.327	1.630
銅の質量変化 (g)	0.358	0.361	0.295	0.370	0.364	1.748
亜鉛から計算した $F (\times 10^4 \text{ C/mol})$	10.2	10.1	10.5	10.5	10.8	10.4
銅から計算した $F (\times 10^4 \text{ C/mol})$	9.54	9.39	9.40	9.47	9.44	9.45
亜鉛から計算した $N_A (\times 10^{23} / \text{mol})$	6.4	6.3	6.6	6.6	6.8	6.5
銅から計算した $N_A (\times 10^{23} / \text{mol})$	6.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
令和 3 年度 (放電時間 12 分)	K 組	L 組	M 組	N 組	O 組	合計
電気量 (C)	849.4	844.4	853.5	844.8	853.9	4246.1
亜鉛の質量変化 (g)	0.274	0.269	0.259	0.277	0.273	1.352
銅の質量変化 (g)	0.286	0.280	0.284	0.286	0.284	1.420
亜鉛から計算した $F (\times 10^4 \text{ C/mol})$	10.1	10.3	10.8	10.0	10.2	10.3
銅から計算した $F (\times 10^4 \text{ C/mol})$	9.44	9.58	9.55	9.39	9.55	9.50
亜鉛から計算した $N_A (\times 10^{23} / \text{mol})$	6.3	6.4	6.7	6.2	6.4	6.4
銅から計算した $N_A (\times 10^{23} / \text{mol})$	5.9	6.0	6.0	5.9	6.0	5.9

令和 2 年度には寒天ゲル中の硫酸ナトリウム濃度を 0.50 mol/L で行った

II. 電池を直列に接続した放電実験

1. 実験手順

- (1) 電池を 2 個直列に繋いで豆電球 (1.5 V 用) を繋いでみる。
- (2) 電池を 6 個直列に繋いで、市販のみのむしリード線付き USB メス端子を接続し、USB 電源として利用できるか試してみる (演示実験)。

2. 実験の結果

令和 2 年 9 月から令和 3 年 9 月の間に勤務校の理系 3 年生延べ 10 クラス (1 クラス 5 グループ) で実施した。電池を 2 個直列に繋ぐと豆電球は明るく点灯した (電池 1 個だけでも暗いが点灯する)。6 個直列に繋ぐと USB 電源として使用することができ、USB ライトの点灯や、スマートフォンやタブレット端末の充電を確認できた。



写真 4 6 個直列に繋いでタブレット端末を充電

III. マグネシウム-硫酸銅(II)電池とマグネシウム-硝酸銀電池との比較 (動画作成)

1. 実験手順

(1) マグネシウム-硫酸銅(II)電池

予め作製しておいた寒天ゲル入りの電池ケースを用意した。寒天ゲルに空いた 2 つの穴の片方には 0.75 mol/L 硫酸マグネシウム水溶液を 12 mL、もう片方には 0.75 mol/L 硫酸銅(II)水溶液を 6 mL 入れた。上記の電解液を入れた穴の硫酸マグネシウム水溶液の方に、よく磨いたマグネシウムリボンを (表面積を増やすため約 33 cm を二つに折りたたんで) 入れた。また、硫酸銅(II)水溶液の方には幅 45 mm×長さ 150 mm の銅板を入れた。

(2) マグネシウム-硝酸銀電池

0.40 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液の代わりに、0.60 mol/L 硝酸カリウム水溶液を用いて作製した寒天ゲル入りの電池ケースを用意した。寒天ゲルに空いた 2 つの穴の片方には 0.75 mol/L 硝酸マグネシウム水溶液を 12 mL、もう片方には 0.75 mol/L 硝酸銀水溶液を 10 mL 入れた。上記の電解液を入れた穴の硝酸マグネシウム水溶液の方に、よく磨いたマグネシウムリボンを (約 33 cm を二つに折りたたんで) 入れた。また、

硝酸銀水溶液には「導電性粘着剤使用のステンレス板に銀箔を張り付けたもの」を入れた。可能であれば銀板がよいのだが、銀板は高価なのでステンレス板に銀箔を張り付けて代用した。

(3) 三種類の電池の出力を比較

(1)(2)の電池と、Iのダニエル電池それぞれに、1.5 V用豆電球を接続し、明るさを比較した。なお、硝酸銀、銀箔といった高価な試薬や金属を利用したので、この実験を撮影し、動画として保存した。

2. 実験の結果

令和3年9月に勤務校の3年文系クラスに作成した動画を見せた。マグネシウムリボンや銀箔の表面積を亜鉛板や銅板と統一できなかったが、やや小さい表面積であっても、豆電球の明るさで、得られる電力がダニエル電池<マグネシウム-硫酸銅(II)電池<マグネシウム-硝酸銀電池であることを示すことができた。

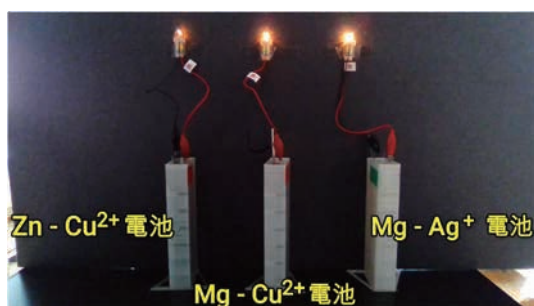


写真5 3種類の電池を豆電球に繋いで比較

実践効果

I. ファラデー定数の検証

ファラデー定数やアボガドロ定数が、生徒実験でもある程度の精度で求めることができることに新鮮な感想を持った生徒が多かったようである。また、簡単な手作り電池が意外に長持ちすることに驚いた、という主旨の感想が多かった。

2年間ともに実験結果は、銅の質量変化から求めたファラデー定数よりも、亜鉛の質量変化から求めたファラデー定数の方が、定数表からのずれが大きくなった。金属板の表面が空気中の酸素と化合し、放電後の質量計測が大きめに出てしまった可能性がある。この点について深く考察した生徒も見られた。

実験時の室温は、令和3年(約25℃)の方が令和2年(約30℃)に比べ、5度程度低かった。令和3年度の方が金属板の表面の酸化が抑えられ、より定数表に近いファラデー定数が得られた可能性がある。

以上のように、単にファラデー定数の検証だけでなく、それ以上の考察に繋げることができる実験である。

II. 電池を直列に接続した放電実験

電池を6個直列に繋いでUSB電源として用いる実験では、一部のクラスで歓声が起こり、生徒の目が輝いていた。

III. マグネシウム-硫酸銅(II)電池とマグネシウム-硝酸銀電池との比較

マグネシウム-硫酸銅(II)電池とマグネシウム-硝酸銀電池との比較では、文系の生徒に対し「起電力」や「標準電極電位」などという用語を持ち出さずに、金属イオンの酸化力の強さや金属単体の還元力の強さを、イオン化傾向と結びつけて視覚で印象付けることができた。マグネシウム-硝酸銀電池は、硫酸銀の沈殿生成を防ぐため、硝酸カリウム寒天ゲルを別途用意する必要があり、更に高価な試薬を用いるので頻繁にはできない実験である。しかしマグネシウム-硫酸銅(II)電池は安価で容易にできるので、ダニエル電池との手軽な対照実験が演示でもできることがわかった。

IV. 生徒の感想および考察

- ・少量の質量変化からでも思ったより正確な数値を求められて驚いた。
- ・今までで一番楽しい実験でした。でももう少し長い時間値を測っていたかったです。
- ・アボガドロ定数がこのような方法で求められることを再確認できた。
- ・一つのグループだと誤差が大きかったが、5班分の結果を合わせると教科書の値に近づき、よかった。
- ・銅よりも亜鉛の方がイオン化傾向が大きいので、亜鉛が空気中の酸素と反応し、酸化亜鉛となったと考えられる。
- ・10分以上経っても電流の値があまり変わらず長持ちだなと思った。亜鉛と銅で計算結果が違ったのはなぜか考えたい。
- ・誤差はあるが、実際に実験から電気量ををはかり、ファラデー定数とアボガドロ定数を求められたので、良い経験になった。
- ・こんな電池でもスマホが充電できたのが面白かった。
- ・イオン化傾向が小さい金属ほど、陽イオンが強い酸化剤であることがわかった。
- ・イオン化傾向の大きい金属ほど、単体が強い還元剤だと理解できた。
- ・動画がすごくわかりやすかったです。
- ・リチウムイオン電池がスマホのバッテリーなどに使われる理由がわかりました。

参考文献

- 1) 西牧岳哉：化学と教育, 67, 380-381 (2019).
- 2) 西牧岳哉：化学と教育, 68, 92-95 (2020).