

水の電気分解の実験条件に関する再提案

—電極，電解質水溶液，分解電圧の再検討から水素・酸素燃料電池まで—

谷川直也・森勇樹

A re-proposal concerning the experimental conditions of the electrolysis of water :

A re-examination of (developing) hydrogen-oxygen fuel cells from electrodes, electrolyte solution and decomposition voltage

Naoya TANIKAWA, Yuki MORI

Abstract

An important experiment regarding the electrolysis of water was conducted in a junior high school/high school chemistry experiment. Textbooks describe the electrolysis of water generated cathodes and anodes with a hydrogen-oxygen ratio of 2:1. However, classroom experiments that yield a different oxygen-hydrogen ratio make teachers worry about how to explain this to students.

This study performed the electrolysis of water by changing the concentration, the type of the electrode voltage and the type of the electrolyte solution to generate each electrode and measure the ratio of the volume of gas. At the time of any combination, the ratio of the volume of hydrogen to oxygen generated in the cathode and anode was 2:1. Also, the water electrolysis' reverse reaction verified the relevance of hydrogen/oxygen fuel cells in the electrolysis of water.

Key words

The electrolysis of water, Hoffman type electrolysis apparatus, Electrode, Aqueous electrolyte solution, Voltage, Hydrogen-oxygen fuel cells

1. はじめに

平成20年3月に新しい学習指導要領が告示された。2年間か3年間の移行期間を経て、小学校は平成23年度から、中学校・高等学校は平成24年度から、新しい教育課程が実施されている。理科は、小学校で約16%，中学校では30%を超える時間数の増加が行われ、学習内容の充実が図られた。長年の精選と厳選の時代を経て、平成の理科のV字回復の時代の到来だと言える¹⁾。

今回改訂された学習指導要領は、平成20年1月に出された中央教育審議会答申を受けて作成されたものである。改善の基本方針の一つとして、科学的な概念の理解など基礎的・基本的な知識・技能の確実な定着を図る観点から、「エネルギー」、「粒子」、「生命」、「地球」などの基本的な見方や概念を柱として、子どもたちの発達の段階を踏まえ、小・中・高等学校を通じた理科の内容の構造化が図られたことは、今回の理科の改訂における最も顕著な特色である²⁾。

水の電気分解は、「粒子」の領域構成のなかで、中学校第2学年の「物質の成り立ち・物質の分解」、高等学校化学基礎の「酸化還元反応」のなかで扱われている。

中学校理科における、新しい学習指導要領のなかでの水の電気分解の位置づけは、次の文の下線部に読みとることができる³⁾。

(4) 化学変化と原子・分子

化学変化についての観察、実験を通して、化合、分解などにおける物質の変化やその量的な関係について理解させるとともに、これらの事物・現象を原子や分子のモデルと関連付けてみる見方や考え方を養う。

これまで、水の電気分解は基礎的な電気化学反応の一つであった。しかし、今日、水の電気分解は見方を変えると非常に重要な反応である。なぜならば、水の電気分解は将来的なエネルギー源として期待される水素の製造方法の一つであり、また、この逆反応は水素・酸素燃料電池だからである。近年のエネルギー・環境教育の時代潮流のなか、水の電気分解は基本的な電気化学反応という側面以外に我々の生活に関連する重要な化学反応だと言える。このことは、次の文の中に読みとることができる⁴⁾。

(7) 科学技術と人間

エネルギー資源の利用や科学技術の発展と人間生活のかかわりについて認識を深め、自然環境の保全と科学技術の利用の在り方について科学的に考察し判断する態度を養う。

2. 水の電気分解の取扱いについて—教材史の視点から—

今日では、中学校理科、高等学校化学の定番実験⁵⁾とも言える水の電気分解は、これまで教材としてどのように扱われてきたのかを以下に述べる。

昭和22年5月に「学習指導要領理科編（試案）」の下で作成され、1954年当時、4社5種の化学教科書が発行されていたが、採択部数は第1位で、全体の64.5%を占めていた、柴田雄次・津田栄・島村修『化学 新版』（上・下）大日本図書のなかで、水の電気分解は、「水の化学」の単元で下線部のところで扱われている⁶⁾。

単元1 水の化学

1. 天然水と蒸留水はどのように違うか
2. 水にはどのくらいのものが溶けるか
3. どうして水は水素と酸素に分けられるか
4. 酸素にはどんな性質があるか
5. 水素にはどんな性質があるか
6. 原子量と分子量

図4、図5は、その教科書の表紙とその教科書に掲載されている、水の電気分解の実験装置である。 Hoffman型の電解装置であり、電解質水溶液は希硫酸、電極は白金、電源は3個直列の電池が記されている。また、教科書の欄外には、電解質水溶液が希硫酸のときは白金電極または鉛電極、水酸化ナトリウム水溶液のときはニッケル電極を使用するとよいと記されている。

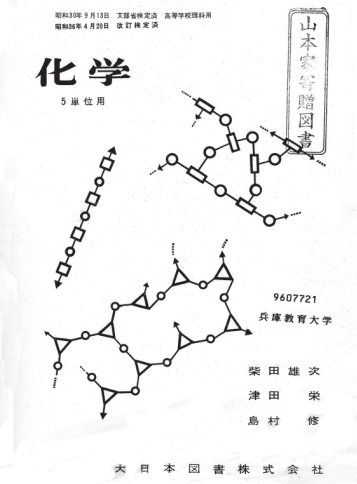
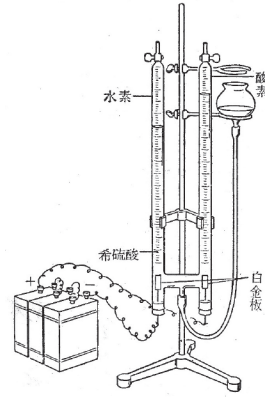


図4 教科書の表紙



1-13 図 水の電気分解
図のような装置をつくって、水の中に直流の電流を通すと、両極に気体が発生し、陰極に陽極の約2倍の体積の気体が集まる。陰極に集まった気体は水素であり、陽極に集まった気体は酸素である

図5 教科書に記載されている水の電気分解の図

3. 問題の所在

1993年、『化学と教育』（日本化学会発行）に、鈴木智恵子・居林尚子による「水の電気分解における電極と電解質の関係についての再検討」という論文⁷⁾が掲載された。論文の表1 中学教科書水の電気分解の本文と図中の説明は、実験装置、電極、電解液の種類と濃度がまとめられている。表2は用いた5種類の電極（炭素、ニッケル、ステンレス、白金、鉄くぎ）、4種類の電解質（NaOH、H₂SO₄、Na₂SO₄、Na₂CO₃）、濃度は3%、5%、10%、分解電圧は5V、7.5V、10Vで、組み合わせを替えて、水の電気分解の実験を行い、陰極と陽極に発生した気体の体積比を調べたものである。

表1 中学教科書水の電気分解の本文と図中の説明

出版社	発行年と頁	装置	電極	電解液
啓林館	S53年1下 27頁	手製 ¹⁾	Ni	5% NaOH 溶液
	H元年1上133頁	H形	不明	希NaOH 溶液
	H4年1上 96頁	H形	Ni	NaOH 溶液
東京書籍	S54年1上107頁	H形	不明	5% NaOH 溶液
	S57年1上147頁	H形	不明	5% NaOH 溶液
	H4年1上 82頁	手製 ²⁾	不明	5% NaOH 溶液
		H形	不明	5% NaOH 溶液
大日本図書	S53年1上119頁	H形	Ni C棒も可 ³⁾	6% NaOH 溶液
	S57年1上144頁	H形	不明 希硫酸 or 希NaOH 溶液	
	H4年1上 96頁	H形	写真C ⁴⁾	5-10% NaOH 溶液
学校図書	S54年1上144頁	ホ型	不明	不明
	H3年1上122頁	H形	不明	NaOH 溶液
	H4年1上102頁	H形	不明	希NaOH 液
教育出版	S54年	手製 ⁵⁾	ステン	10% Na ₂ CO ₃ 溶液
	S55年1上 59頁	H形	不明	Na ₂ CO ₃ 添加
	H元年1上135頁	H形	不明	NaOH 溶液
	H4年1上102頁	ホ型	写真C ⁶⁾	希NaOH 液

H形は中学理振法、ホ（ホフマン）型は高校理振法機器

表2 水の電気分解における電解液と電極の種類に適否ホフマン電気分解装置(各管50ml, 電極間距離7cm)使用

電解質	濃度	陽極	陰極	電圧	H ₂ /O ₂	備考
NaOH	5% 3	C	C	5V	××	破壊 破壊
		Ni	Ni	5 7.5 5 7.5	○○○○	水素もれ
	5 3	Ni	C	5	○○	
		鉄くぎ	鉄くぎ	5 10	○○○○	
	5 3	ステン	ステン	5	○○○○	
	5	Pt	Pt	5 10	○○○○	
H ₂ SO ₄	5	C	C	5	××××	破壊
		Ni	Ni	5	××××	O ₂ 発生せず、腐食
	5 10	ステン	ステン	5	×	腐食
		Pt	Pt	5 10	○○○○	
Na ₂ SO ₄	10	C	C	10	××	破壊
		Ni	Ni	10	○○	
	5 10	ステン	ステン	5 10	○○	腐食 腐食
		Pt	C	12	○○○	
Na ₂ CO ₃	5 10	C	C	10	○○○	
	5 10	Ni	Ni	10	○○○○	
	10	ステン	ステン	10	○○○○	

○○○○: 2.0, ○○○: 1.9-2.1, ○○: 2.2-2.3
○: 2.4-2.5, ×: 2.6-4.0, ××: 4.1-5.0
×××: 5.1-7.5, ××××: >7.5

論文のなかで、著者は「どんな電解液にどんな電極を使わなければならないか」は、電気化学者には常識であっても一般の教員は知らないことだから、中学教科書には明確に書くべきだと記している。

表3に平成20年3月に告示された新しい学習指導要領の下で作成された中学校理科の教科書の水の電気分解の本文と図中の説明を示す。

出版社	発行年と頁	装置	電極	電解液
啓林館	H24. pp. 120-121	H型 簡易型 ホ型*	白金めっき付チタン電極 もしくは ステンレス電極	2.5%の 水酸化ナトリウム水溶液
東京書籍	H24. pp. 10-11	H型 簡易型 ホ型*	記載なし	うすい 水酸化ナトリウム水溶液 (水 100 cm ³ に水酸化ナトリウム 5g 溶かしたもの)
大日本図書	H24. pp. 120-121	H型	記載なし	水酸化ナトリウム水溶液
学校図書	H24. pp. 120-121	簡易型 ホ型*	記載なし	水酸化ナトリウム水溶液
教育出版	H24. pp. 8-9	簡易型 ホ型*	記載なし	うすい 水酸化ナトリウム水溶液

※ホ型とはホフマン型をさす。

図1, 図2, 図3に現行の中学校理科の教科書⁸⁾に記載されている水の電気分解装置を示す。

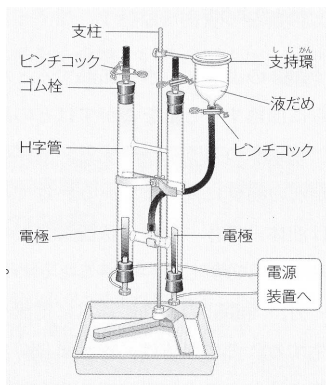


図1 ホフマン型

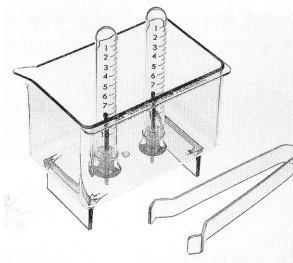


図2 簡易型

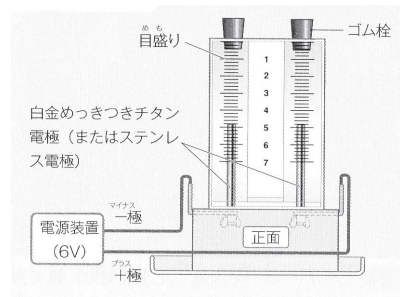


図3 市販型

ホフマン型, H型, 簡易型, 市販型があるが, 教科書に一番多く掲載されているのは, ホフマン型であった。

柿原⁹⁾は、ホフマン型電解装置の問題として、①生徒に水酸化ナトリウム水溶液と電流の流れがどのようになっているのか複雑な印象を与える。②液だめとコックを同時に操作するのが難しい。③高価である(16000円)ことをあげている。また、H型電解装置の問題点として、水酸化ナトリウム水溶液を満した後、上にゴム栓を取り付ける。そのとき、強くゴム栓を押してしまい、その結果、その圧力で下のゴム栓が外れてしまい、すべての電解質水溶液がこぼれしまう可能性、ピンチコックの開閉が難しいことをあげている。

これまでに、水の電気分解装置の改良と工夫に関する報告^{10)~22)}がある。

表4は、それぞれの報告において、用いられた電極の種類、電解質溶液の種類と濃度、分解電圧をまとめたものである。

表4

報告書	電極	電解質	濃度	分解電圧 [V]
A ¹⁰⁾	鉄くぎ	NaOH	7	3
B ¹¹⁾	ステンレス棒	NaOH	0.15%, 1.5%	10, 15, 20
C ¹²⁾	ステンレス	NaOH	記載なし	9
D ¹³⁾	ステンレス板	NaOH	2mol/L	5, 10
E ¹⁴⁾	ステンレス板	NaOH, H ₂ SO ₄	各5%	記載なし
F ¹⁵⁾	ステンレス針金	NaOH Na ₂ CO ₃	5% 10%	3.0, 4.5
G ¹⁶⁾	炭素棒 (鉛筆の芯)	KNO ₃	0.5%寒天ゲル 2%寒天ゲル	4
H ¹⁷⁾	ステンレス線	NaOH	記載なし	記載なし
I ¹⁸⁾	炭素棒 (鉛筆の芯)	KNO ₃ +シャボン液 KNO ₃ 寒天ゲル	0.1mol/L KNO _{3aq} : シャボン液=4:1 (体積比) 0.1mol/LKNO _{3aq} 100mLに寒天 1g を加熱溶解させて生成	18
J ¹⁹⁾	炭素棒	NaOH Na ₂ SO ₄	20% 20%	3
K ²⁰⁾	炭素棒 (鉛筆の芯)	NaOH	0.1mol/L	手回し発電機
L ²¹⁾	炭素棒 (鉛筆の芯)	Na ₂ SO ₄ KNO ₃ 寒天ゲル	記載なし 寒天 9g を約 900mL の水を加えて加熱し、溶けたところに KNO ₃ 45g を加えて生成	12
M ²²⁾	ステンレス線	Na ₂ SO ₄	0.1mol/L	9

表4の水の電気分解装置の改良と工夫の観点をまとめると次のようになる。

- (1) 電極に、入手しやすい炭素電極を用いる。
- (2) 中性の電解質水溶液を用いる。
- (3) 電極近傍の液性の変化を指示薬の色の変化で観る。
- (4) 水素、酸素の発生と確認 (定性実験)

水の電気分解の本質である、陰極と陽極に、それぞれ水素と酸素が2:1の体積比で発生するという視点があまりないことがわかる。

4. 水の電気分解の実験条件の再検討

実験内容

<準備物>

- ・ 電解装置：ホフマン型電解装置 (YAGAMI PB-G)
- ・ 電源装置 (YAGAMI DS-20V), ワニ口クリップ付きリード線
- ・ 電解質水溶液：水酸化ナトリウム水溶液, 硫酸, 硫酸ナトリウム水溶液, 炭酸ナトリウム水溶液 (濃度: 1 mol/L, 0.1 mol/L, 0.01 mol/L, 0.001 mol/L, ※硫酸ナトリウム水溶液は溶解度の関係で, 0.3 mol/L, 0.03 mol/L) ・マッチ, 線香

<実験方法>

分解電圧 1 V, 3 V, 6 V, 9 V で一定時間 (10 分を目安とした) 電気分解後, 各電極で発生する気体の体積を測定した。また, 陰極に発生した気体には, マッチの火, 陽極で発生した気体には火のついた線香を差し入れた。

図 6 に用いた実験装置を示す

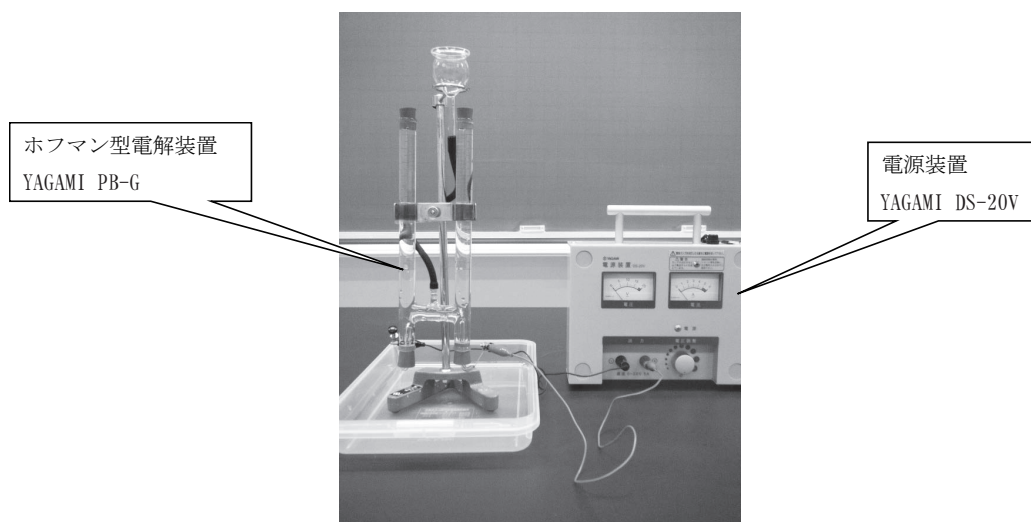


図 6 本研究で用いた実験装置

5. 結果

(1) 発生した気体について

陰極に発生した気体に, マッチの火を近づけると, ポンと音をたてて燃え, 陽極に発生した気体に火のついた線香を差し入れると, 線香が激しく燃えた。よって, 陰極と陽極に, それぞれ水素と酸素が発生したことが確認できた。

(2) 分解電圧について

①電極にニッケル, ステンレス, 炭素, 白金, 電解質水溶液に 1 mol/L NaOHaq を用いて, 分解電圧 3 V で電気分解を 15 分間行った。気体の発生量は少なく, 特に陽極の気体の発生は, 気泡が観察できる程度で気体の体積を測定することはできなかった。同様に分解電圧 1 V で電気分解を 30 分間行ったが, どの電極でも肉眼で気体の発生を確認することはできなかった。

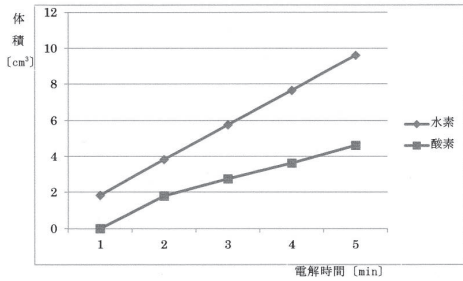
② 9 V で①と同様に実験を行うと, 気体の発生が激しく, 発生した気体がホフマン型電解装置の連結部分へ入りこみ, 混じり合う可能性があった。分解電圧が 6 V のとき, 水の電気分解は円滑に進行した。

(3) 電解質水溶液の濃度について

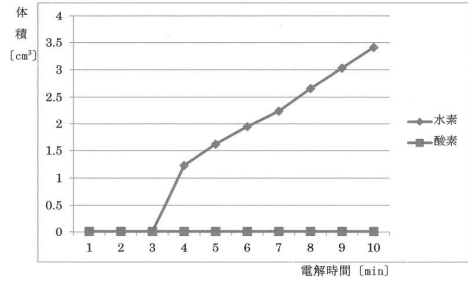
今回の実験系において、電解時間10分で、陽極と陰極に発生する気体の体積を測定できたのは、どの電解質水溶液も 1 mol/L のときだけであった。

(4) 各電極ごとの、発生した水素、酸素の体積と電解時間の関係について

① ニッケル電極を用いたとき 分解電圧：6 V

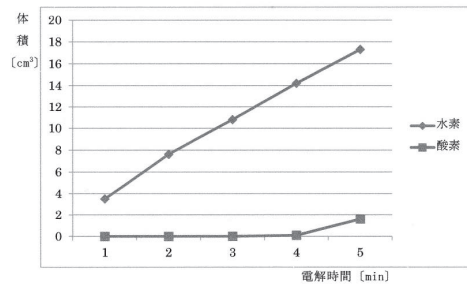


電解質水溶液：1 mol/L NaOH aq

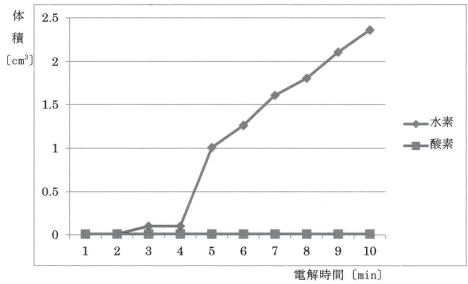


電解質水溶液：0.1 mol/L NaOH aq

分解電圧 6 V，電解質水溶液 NaOH aq の濃度が 0.01 mol/L，0.001 mol/L のとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。



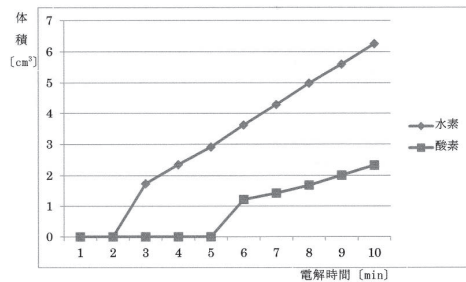
電解質水溶液：1 mol/L H₂SO₄ aq



電解質水溶液：0.3 mol/L Na₂SO₄ aq

分解電圧 6 V，電解質水溶液 H₂SO₄ aq の濃度が 0.1 mol/L，0.01 mol/L のとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

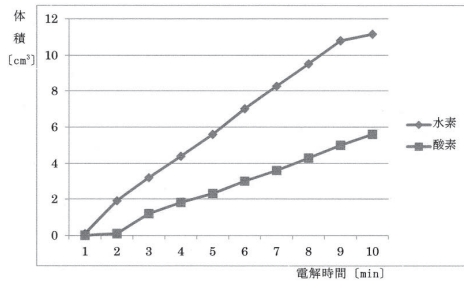
分解電圧 6 V，電解質水溶液 Na₂SO₄ aq の濃度が 0.03 mol/L のとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。



電解質水溶液：1 mol/L Na₂CO₃ aq

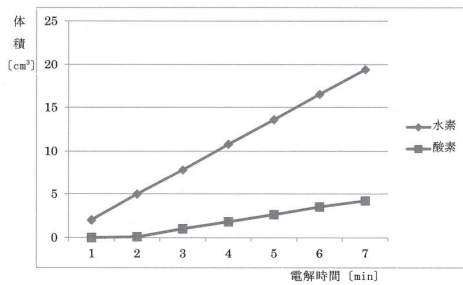
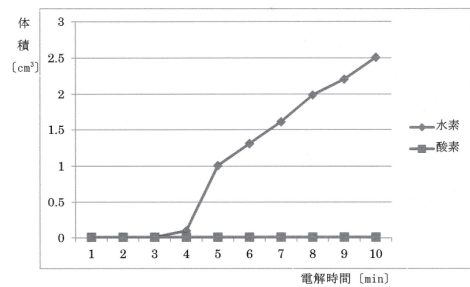
分解電圧 6 V，電解質水溶液 Na₂CO₃ aq の濃度が 0.1 mol/L，0.01 mol/L のとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

②ステンレス電極を用いたとき 分解電圧：6 V

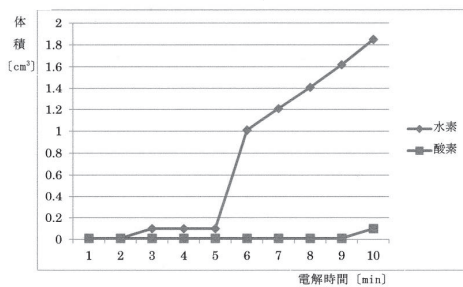
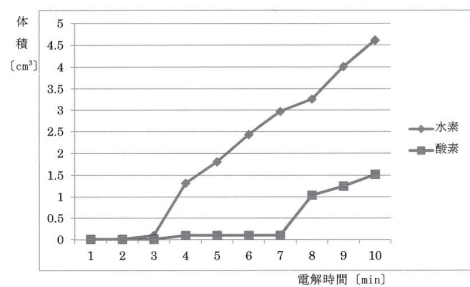


電解質水溶液：1 mol/L NaOH aq

分解電圧 6 V, 電解質水溶液 NaOH aq の濃度が 0.1 mol/L, 0.01 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

電解質水溶液：1 mol/L H₂SO₄ aq電解質水溶液：0.1 mol/L H₂SO₄ aq

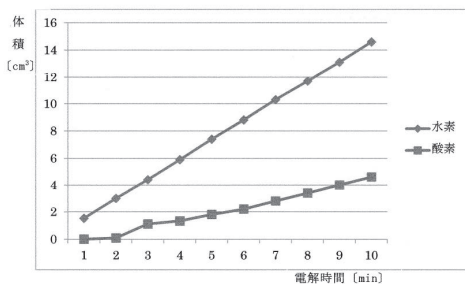
分解電圧 6 V, 電解質水溶液 H₂SO₄ aq の濃度が 0.01 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

電解質水溶液：0.3 mol/L Na₂SO₄ aq電解質水溶液：1 mol/L Na₂CO₃ aq

分解電圧 6 V, 電解質水溶液 Na₂SO₄ aq の濃度が 0.03 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

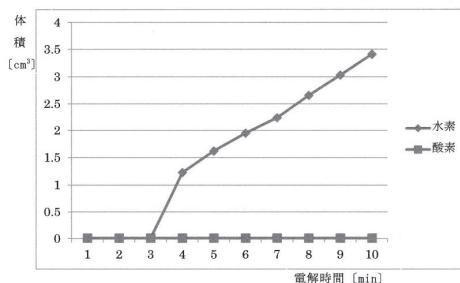
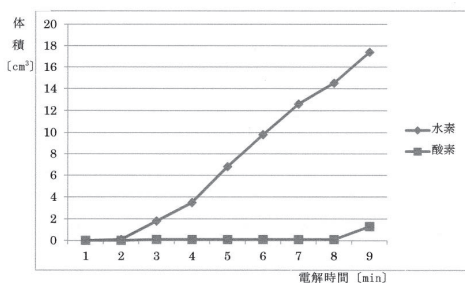
分解電圧 6 V, 電解質水溶液 Na₂CO₃ aq の濃度が 0.1 mol/L, 0.01 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

③炭素電極を用いたとき 分解電圧：6 V



分解電圧 6 V, 電解質水溶液 NaOH aq の濃度が 0.1 mol/L, 0.01 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。0.001 mol/L のときは気泡の発生は肉眼では確認することはできなかった。

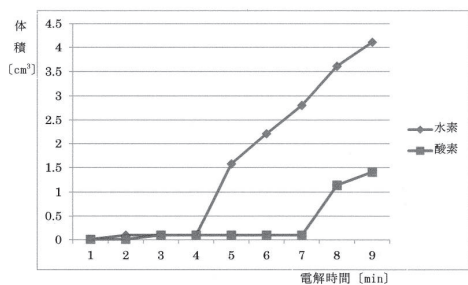
電解質水溶液：1 mol/L NaOH aq



電解質水溶液：1 mol/L H₂SO₄ aq

電解質水溶液：0.1 mol/L H₂SO₄ aq

分解電圧 6 V, 電解質水溶液 H₂SO₄ aq の濃度が 0.01 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

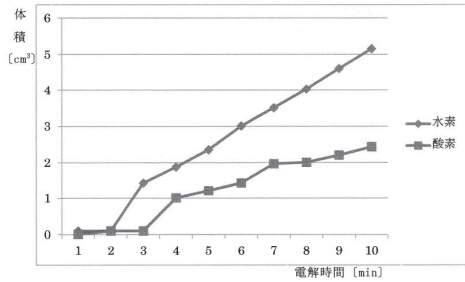


電解質水溶液：1 mol/L Na₂CO₃ aq

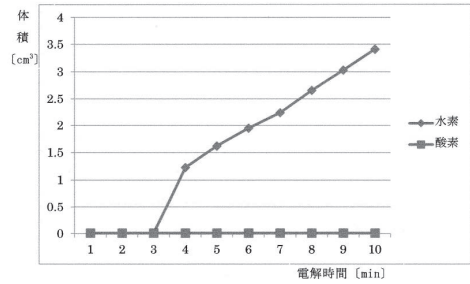
分解電圧 6 V, 電解質水溶液 Na₂CO₃ aq の濃度が 0.1 mol/L, 0.01 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

分解電圧 6 V, 電解質水溶液 Na₂SO₄ aq の濃度が 0.3 mol/L, 0.03 mol/L のとき, 各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

④白金電極を用いたとき 分解電圧：6 V

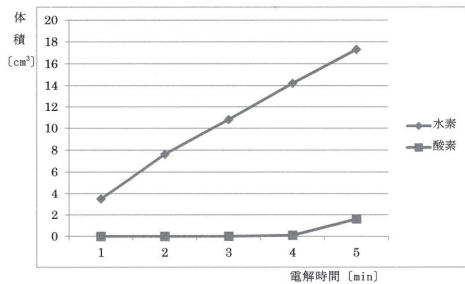
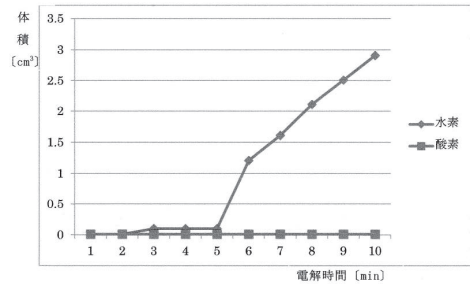


電解質水溶液：1 mol/L NaOHaq

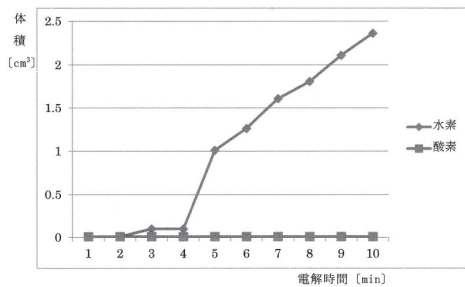
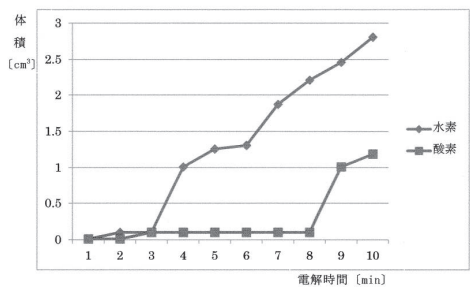


電解質水溶液：0.1 mol/L NaOHaq

分解電圧6 V，電解質水溶液 NaOHaqの濃度が 0.01mol/Lのとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

電解質水溶液：1 mol/L H₂SO₄aq電解質水溶液：0.1 mol/L H₂SO₄aq

分解電圧6 V，電解質水溶液 H₂SO₄aqの濃度が 0.01mol/Lのとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

電解質水溶液：0.3 mol/L Na₂SO₄aq電解質水溶液：1 mol/L Na₂CO₃aq

分解電圧6 V，電解質水溶液 Na₂SO₄aqの濃度が 0.03mol/Lのとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

分解電圧6 V，電解質水溶液 Na₂CO₃aqの濃度が 0.1mol/L，0.01mol/Lのとき，各電極における気体の発生は気泡が観察できる程度で体積は測定できなかった。

(5) 発生した気体の体積比について

各電極ごとに、一定濃度の電解質水溶液を用いて、分解電圧6Vで電気分解を一定時間行ったときに発生した気体の体積比をまとめたものを以下に示す。ここでいう、気体の体積比は陰極に発生した H_2 : 陽極に発生した $O_2 = 2 : 1$ (体積比) を $H_2 / O_2 = 2 / 1 = 2$ とする。

よって、体積比 H_2 / O_2 の値が2に近いほど、水の電気分解で、各電極に発生した気体の体積比が、理論値 $H_2 : O_2 = 2 : 1$ (体積比) に近いことになる。

ニッケル電極

電解質水溶液	体積比	電解時間
1 mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=2.08$	5分
1 mol/L H_2SO_4 aq	$H_2/O_2=10.75$	5分
0.3mol/L Na_2SO_4 aq	測定不可	30分
1 mol/L Na_2CO_3 aq	$H_2/O_2=2.68$	10分

ステンレス電極

電解質水溶液	体積比	電解時間
1 mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=1.99$	10分
1 mol/L H_2SO_4 aq	$H_2/O_2=4.61$	7分
0.3mol/L Na_2SO_4 aq	$H_2/O_2=3.12$	30分
1 mol/L Na_2CO_3 aq	$H_2/O_2=2.57$	15分

炭素電極

電解質水溶液	体積比	電解時間
1 mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=3.17$	10分
1 mol/L H_2SO_4 aq	$H_2/O_2=13.29$	9分
0.3mol/L Na_2SO_4 aq	測定不可	30分
1 mol/L Na_2CO_3 aq	$H_2/O_2=2.91$	9分

白金電極

電解質水溶液	体積比	電解時間
1 mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=2.06$	15分
1 mol/L H_2SO_4 aq	$H_2/O_2=10.75$	5分
0.3mol/L Na_2SO_4 aq	測定不可	30分
1 mol/L Na_2CO_3 aq	$H_2/O_2=2.36$	10分

6. 考察

(1) 電極上での気体の発生について

5. 結果(1)発生した気体について、(4)各電極ごとの、発生した水素、酸素の体積と電解時間の関係についてより、教育現場でよく用いられる炭素電極の場合について考えてみる。分解電圧6Vで電気分解を行った場合、電解質水溶液の種類に関係なく、水素の発生量に対して、酸素の発生量が常に少ないことがわかる。このことについて、星野氏²³⁾は以下のように述べている。

通常の炭素材は、グラファイトの単結晶とはいえないまでも、グラファイトの特性をかなり保有するものと考えてよい。グラファイトは、炭素原子が六角網目状に二次元(平面)的に結合した面が、ファン・デル・ワールス力でお互いに結びついた層状構造をもっている。この面と面の間には、種々の原子、分子、イオン等がとりこまれて、炭素との間で安定な化合物を作ることが知られており、層間化合物とよばれる²⁴⁾。炭素電極で発生した酸素分子が酸素の気泡として目に見えるようになるには、 10^{16} 個程度の酸素分子が含まれなければならない、このような数の酸素分子が電極表面に出現している一方で、酸素分子は電極の炭素と少しずつ反応し、層間化合物を作っていると考えられる。

一方、水の電気分解の実験において、陰極に発生する水素と陽極に発生する酸素の体積比が2:1にならない原因の一つとして、電解質水溶液への溶解度が酸素の方が水素より大きいためとする記述がみられる²⁵⁾。

参考までに水素、酸素、二酸化炭素の水に対する溶解度は次の通りである²⁶⁾。

気体の水に対する溶解度 [cm³/cm³水] 20℃

水素：0.018，酸素：0.031，二酸化炭素：0.88

筆者は、二酸化炭素の分子量の測定実験において、以下のような実験を行った。

ドライアイス0.8gを丸底フラスコ中で昇華させ、メスシリンダー(500mL)に水上置換で捕集し、体積を測定した。水圧と水蒸気圧を考慮し、捕集した二酸化炭素の圧力を補正し、気体の状態方程式を用いて、二酸化炭素の分子量を求めた。結果、ほぼ理論通りの分子量の値を得た。

この実験系において、二酸化炭素の水への溶解は無視できる範囲のものであった。このことから考えると、水の電気分解で発生する水素と酸素の電解質水溶液への溶解は無視できる範囲のものであると考える。

(2) 水の電気分解の高等学校理科用教科書の記述について

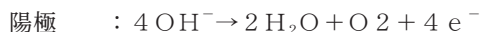
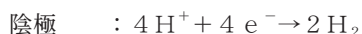
理科に関しては、昭和22年の学習指導要領・理科編(試案)が発行され、続いて昭和27年の学習指導要領・理科編(試案)が発行された。昭和31年に設置された教育課程審議会で、それまでの生活単元理科から系統理科への転換を図ることを重要な柱とする審議が行われた。そして、昭和33年に、小・中学校学習指導要領、昭和35年に高等学校学習指導要領が告示された。このときより、指導要領から「試案」の文字が削除され、さらに「告示」という形で文部省(現文部科学省)から発表され、学習内容の基準化が打ち出されるようになった。

学習指導要領は、ほぼ10年ごとに改訂され、今日に至っている。学習指導要領が改訂されるごとに教科書も新しくなっている。

教科書の水の電気分解の記述を調べてみると、昭和50年代の改訂(小学校:昭和52年, 中学校:昭和52年, 高等学校:昭和53年公示)から、平成元年の改訂(小学校・中学校・高等学校:平成元年公示)の時期に変化がみられる。この記述の変化は、教科書の電気化学の単元の記述についての渡辺の指摘・意見によるところが大きい²⁷⁾。

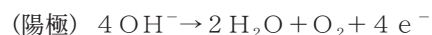
昭和50年代の改訂の下で、発行された高等学校理科用教科書のなかの2冊から水の電気分解の本文中の記述を以下に示す。

「一方、硫酸ナトリウム水溶液の電気分解のときは、陰極(たとえば白金)では、イオン化傾向の大きなナトリウムは析出しないで、水の電離によってわずかに存在しているH⁺が電子を受けとり、水素が発生する。陽極でも、硫酸イオンではなく、水の電離で生成しているOH⁻が電子を電極に与えて、酸素を発生する。



(野村祐次郎・平澤 洽『化学 改訂版』実教出版, 昭和61年1月発行より)

「たとえば、水酸化ナトリウム水溶液に2枚の白金電極を浸して電流を通すと、水酸化物イオンは陽極に向かって移動し、陽極に電子を与えて酸素を発生する。



これに対して、ナトリウムイオンは陰極から電子をうけとってナトリウムにならず、かわりに、水の電離によってわずかに生じている水素イオンが電子をうけとって水素になる。



このように、水酸化ナトリウム水溶液を電気分解しても、両極に発生するのは水素と酸素で

ある。すなわち、水を電気分解するとき、水酸化ナトリウムを加えるのは電流を通じやすくするためである。

(田村三郎『高等学校 化学』清水書院、昭和58年2月発行より)

渡辺によると、水の電気分解は次の3段階で進む²⁸⁾。

①電気二重層の形成

電解質水溶液が希硫酸のとき、希硫酸中には、イオンとして H^+ と HSO_4^- が共存する(濃度0.1mol/Lなら SO_4^{2-} は少ない)。そこに例えば1Vの電圧をかけたとする。1Vだと、電極で電子の授受は進まない。電場を感じた H^+ と HSO_4^- は逆向きに動くが、同符号の電荷は強く反発するので、陽極近くに HSO_4^- が陰極近くに H^+ が少し集まった時点で動きは止まる(一瞬=0.01秒台の出来事)。ただしこのとき、イオンは大きな仕事をしている。電極と水溶液の界面に「電気二重層」というものをつくり、そこに強烈な電場(1cmあたり10000000ボルト内外)を生む。この電場が、このあと進む電子授受の舞台となる。電気二重層の厚みは1nm(H_2O 分子3個分)しかない。水溶液中の分子やイオンは絶えず熱運動していて、毎秒 10^4 nm以上、つまり、電気二重層の厚みの一万倍は平気で動く。だから、陽イオン、陰イオン、中性分子が、陽極、陰極表面に近づくのに障害は何もない。電気分解では、溶質・溶媒・電極自身のうち、一番酸化されやすい物質が陽極に電子を渡し、一番還元されやすい物質が陰極から電子を受け取る。イオンであるかどうかやその電荷の符号に関係はない。

②電子授受

電圧が十分に上がると、何かが陽極で、別の何かが陰極で、それぞれ電子授受する。

③イオンの定常移動

陽極で $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ が進めば、そばの水溶液中に正電荷(H^+)がふえる。この電荷を中和するために電解質水溶液中の HSO_4^- が陽極のほうに向かい、そのとき初めて、水溶液を含めた電流のループが閉じる。つまり、イオンの定常的な動きは電気分解の結果にはかならず、「イオンが動くから電気分解が起こる」のではない。

水を電気分解するのに、なぜ水酸化ナトリウムや硫酸を溶かすのだろうか?は生徒のもつ素朴な疑問である。教科書に記されている「電流を通じやすくするため」は、化学の専門家がわかりやすく表現してあげようと気をきかした結果の説明なのかもしれないが、蒙昧な表現で、不可解さを感じる生徒もいると思う。筆者はその一人であった。イオンの役割をきちんと説明することが大切なのではないかと考える。

水の電気分解に必要な電圧は、次の関係式で表すことができる。

分解電圧=理論分解電圧+陽極の過電圧+陰極の過電圧+水溶液の抵抗による電圧降下

過電圧は、気体発生反応が電極反応に遅れをとるため、遅れを取り戻すために加える余分の電圧をいう。同種の電極においても水素過電圧、酸素過電圧がある。表5に電極の種類による過電圧を示す²⁹⁾。水の電気分解における理論分解電圧は1.23Vである。例えば、白金電極を用いたとき、少なくとも $1.23+0.1+0.7=2.03V$ 以上の電圧が必要になる。

表5 電流密度 1mAcm^{-2} のときの水素過電圧と酸素過電圧

水素過電圧		酸素過電圧	
Pt 電極	0.1V	RuO ₂ 電極	0.2V
Fe 電極	0.3~0.4V	Fe 電極	0.4~0.5V
Cu 電極	0.4~0.5V	Ni 電極	0.5~0.6V
Zn 電極	0.9V	黒鉛電極	0.6V
Hg 電極	1.0V	Ag 電極	0.6V
Pb 電極	1.1V	Pt 電極	0.7~0.8V

水の電気分解に用いる電解質水溶液の濃度の問題について、以下に記す。

電解電流は、反応物の濃度に比例し、定常状態の電解電流密度 i は反応物の濃度 $[\text{mol/L}]$ におよそ $10 \sim 100$ をかけた値になる。発生する水素と酸素が見えるなら、電解電流密度 i は 1mAcm^{-2} を超している。だとすれば、反応物の濃度としては、少なくとも 0.01mol/L は必要である。水の電離によってわずかに存在する H^+ 、 OH^- が反応物にはなりえない。水の電離によって生じる H^+ 、 OH^- の濃度は、中性のとき最大で 10^{-7}mol/L である。

以上の記述から見ると、(1) 水の電気分解の高等学校理科用教科書の記述については問題があることがわかる。

(3) 再生型水素・酸素燃料電池について

水の電気分解で発生する気体は、陰極で水素、陽極で酸素と教科書には記されているが、本当に、水素と酸素だけなのであろうか。このことを分子レベルで調べることは難しいが、水の電気分解後の再生型水素・酸素燃料電池の起電力を調べることでいくつかの知見を得ることはできる。

以前の中学校理科の教科書には水の電気分解後、起電力が生じることを、水素・酸素燃料電池の形成と記述されている。表6に現行の教科書の記述について示す。

表6 現行の中学校理科教科書の本文における水素・酸素燃料電池の記述について

出版社	発行年と頁	記載内容(本文抜粋)
啓林館	H24. pp. 94-95	電気分解装置の水酸化ナトリウム水溶液に手回し発電機で電流を通すと、水素と酸素が発生する。しばらく電気分解したのち、手回し発電機を光電池用のプロペラつきモーターにつなぎかえると、光電池用モーターが回る。 これは、水素と酸素が反応して水ができるときに電気エネルギーが発生するからである。 このように、水の電気分解とは逆の化学変化を利用して、電気エネルギーを直接とり出す装置を燃料電池という。
東京書籍	記載なし	
大日本図書	記載なし	
学校図書	H24. pp. 120-121	水の電気分解では、電流を流すことによって水が水素と酸素に分解した。このとき、電気エネルギーは、酸素と水素の化学エネルギーに移り変わっている。 これとは逆に、水素と酸素を反応させて水ができるときに、電気エネルギーを取り出すことができる。このように、水素と酸素の化学変化によって電流を取り出す装置を燃料電池という。
教育出版	記載なし	

いくつかの教科書から記述が消えた原因の一つに、水の電気分解後の開回路電圧の高さがあげられる。木炭や備長炭を電極として、1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を電解質水溶液として、電気分解後、ブザーを作動させる実験系が燃料電池の導入実験としていくつか報告されている³⁰⁾。しかし、起電力が2Vを超えることが問題となり、電気二重層コンデンサーの形成、電気分解後に生じる電解質の濃度差による濃淡電池の形成が起電力の原因ではないかという指摘もある³¹⁾。

物理化学的には、水素・酸素燃料電池の起電力は、水の電気分解の理論分解電圧1.23Vにならなければならない。

筆者は、学校現場でよく用いられる種々の電極を用いて、2 mol/Lの水酸化カリウム水溶液を、電源装置（ケンウッドPR-18-5A）で1, 2, 3, 4, 6Vの各定電圧で1分間、電気分解後、開回路電圧をデジタルマルチメーター（ケニス, 7537-04）で測定した³²⁾。デジタルマルチメーターの電圧測定時での入力抵抗は11MΩと十分大きいと、測定値は、ほぼ電池の起電力とみなすことができる。

表7に結果を示す。

表7 開回路電圧 [V]

充電時の電圧	1 V	2 V	3 V	4 V	6 V
炭素板	0.554	0.984	1.224	1.230	1.198
炭素棒	0.550	1.208	1.488	1.516	1.479
芯(4H)	0.836	1.334	1.525	1.592	1.571
芯(4B)	0.882	1.442	1.563	1.625	1.672
備長炭	0.726	1.255	1.809	1.848	2.105
竹炭	0.040	0.067	0.103	0.138	0.225
備長炭シート	0.092	0.268	0.394	0.554	0.646
カーボンマット	0.523	0.642	0.733	0.896	0.827
白金	0.219	1.082	1.136	1.224	1.262
ニッケル板	0.711	1.271	1.130	1.167	1.177
ステンレス板	0.475	1.027	0.838	0.823	0.865
スチールウール	0.755	0.944	1.471	1.479	1.484

炭素版（マリス製）を用いて3, 4V, 白金を用いて4Vで電気分解を行った後の開回路電圧は1.23Vに近い値が得られた。また、ニッケル板を用いた場合も理論値に近い値が得られることがわかる。

水の電気分解後の開回路電圧にばらつきがみられる原因の一つとして、電極に含まれる不純物の分解などによる水素、酸素以外の別の活物質の形成が考えられる。

水の電気分解が起こらない1Vで電気分解後、放電しているのは、電気二重層コンデンサーの形成、電気分解後に生じる電解質の濃度差による濃淡電池の形成が考えられる。

7. 結論

水の電気分解は、水が水素と酸素に分解し、それぞれの気体が陰極と陽極に2:1の体積比で発生する化学変化である。

本研究により、水の電気分解には、電極の種類、一定の濃度の電解質水溶液、一定の大きさの分解電圧の組み合わせが必要となることが明らかとなった。

表8に、水の電気分解に最適な実験条件を示す。

電圧：6V 電解時間：上から 10分，15分，5分

電極	電解質水溶液	体積比
ステンレス	1.0mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=1.99$
白金	1.0mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=2.06$
ニッケル	1.0mol/L NaOHaq	$H_2/O_2=2.08$

8. おわりに

水の電気分解で水素と酸素が発生する現象は、化学反応式では、 $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ と単純であるが、原子・分子レベルでほんとうの姿はまだわかっていない³³⁾。

水の電気分解は中学校・高等学校の化学実験の定番とも言える実験である。教員がまず、水の電気分解の実験から生徒に何を学ばせたいのかという指導目標を明確にもつことが大切である。

教育実践では「目標」には教師の目標としての「指導目標」と学習者の目標である「教育目標」がある³⁴⁾。この水の電気分解の実験は、実験方法の選択によっては、指導目標と教育目標にずれを生じさせる実験だと言える。筆者が高等学校教員として勤務していた頃、中学時代、電気分解の実験を行ったことのある生徒に水の電気分解の実験で観察できたことを尋ねたところ、「黒いものが落ちてきた」という回答があった。おそらく、電極に炭素棒、電解質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を用いて実験した結果、陽極側の炭素棒が発生した酸素によって破壊されたことによるものと思われる。この生徒にとって、水の電気分解の実験で一番記憶に残った現象は、陰極と陽極に水素と酸素が体積比2：1で発生したことではなく、炭素電極の破壊に伴う黒いものが落ちてきたことなのである。

指導目標と教育目標を一致させるためにも、教員は、正確な結果が得られる実験方法を選択することができなければならない。そのためには、よい結果が得られる実験条件を教科書に明確に記すことが大切である。既知の実験条件がいつの間にか教科書から消えて、教員を悩ませたり、実験をしない風潮をつくることになってはならない。

謝辞

本研究を進めるにあたり、岐阜聖徳学園大学 守屋里紗実習助手には、実験を補助いただき大変お世話になりました。

本論文をまとめるにあたり、英文要旨について同大学教育学部のJohn Spiri准教授にはご校閲を頂き、ここに感謝いたします。

引用文献

- 1) 日置光久「新しい理科，改善の方向とその特徴」、『理科の教育』，Vol. 57，2008，pp. 292-295
- 2) 日置光久「新しい理科，改善の方向とその特徴」、『理科の教育』，Vol. 57，2008，pp. 292-295

- 3) 文部科学省『中学校学習指導要領解説理科編』平成20年9月, p38
- 4) 文部科学省『中学校学習指導要領解説理科編』平成20年9月, p52
- 5) 日本化学会 化学教育協議会『化学と教育 定番化学実験 小・中学校版』pp. 32-33
- 6) 板倉聖宣『理科教育史資料2 理科教科書史』pp. 681-682 東京法令出版(1986年)
- 7) 鈴木智恵子・居林尚子「水の電気分解における電極と電解質についての再検討」, 『化学と教育』, 41巻6号(1993年)
- 8) 啓林館 文部科学省検定済教科書中学校理科用『未来へひろがるサイエンス2』pp. 120-121
- 9) 柿原聖治「Y型電解装置の開発」, 『化学と教育』45巻3号(1997年)
- 10) 山下太利「高性能電気分解装置」『大塚明郎監修文部省特定研究科学教育実験観察教材教具』東京書籍(1978年)
- 11) 中田太海「三管式電気分解装置の制作とその利用」, 『身近な素材を生かした化学教材の研究』東洋館出版社(1990年)
- 12) 畑中正郎, 大坪英夫「水の電気分解装置の製作」, 『身近な素材を生かした化学教材の研究』東洋館出版社(1990年)
- 13) 京野 勝, 遠藤知克「コーヒーびんを利用した水の電気分解と合成」, 『身近な素材を生かした化学教材の研究』, 東洋館出版社(1990年)
- 14) 岡本信子「簡単な水の電解装置」, 『化学と教育』, 第38巻第4号(1990年)
- 15) 鈴木智恵子・居林尚子「水の電気分解簡易装置の作成」, 41巻12号(1993年)
- 16) 仁宮章夫「硝酸カリウムを含む寒天ゲルの電気分解」, 『化学と教育』42巻12号(1994年)
- 17) 柿原聖治「Y型電解装置の開発」, 『化学と教育』45巻3号(1997年)
- 18) 谷川直也「目で見る水の電気分解」, 『化学と教育』45巻11号(1997年)
- 19) 荻野和子・東海林恵子「高校化学におけるスモールスケール生徒実験」, 『化学と教育』46巻11号(1998年)
- 20) 大橋武文「簡易電気分解装置の開発」, 『平成19年度東レ理科教育賞受賞作品集』(2007年)
- 21) 水間武彦「寒天ゲルを用いた電気分解」, 『化学と教育』58巻6号(2010年)
- 22) 肆矢浩一「簡易型電解装置の制作と水素の燃焼実験の教材化」『平成22年度東レ理科教育賞受賞作品集』(2010年)
- 23) 星野英興「化学変化の学習における粒子概念の指導の工夫－電子の役割に注目して－」, 『理科の教育』, Vol. 35, 1986, pp. 754-757
- 24) 白川英樹, 山邊時雄, 「合成金属－ポリアセチレンからグラファイトまで－」(1980年), 『化学増刊87』, 化学同人
- 25) 赤堀四郎・木村健二郎監修『増訂化学実験事典』, pp. 190-200, 講談社
- 26) 国立天文台編『平成24年理科年表』, 丸善出版株式会社(2012年)
- 27) 渡辺 正「電気分解：虚像と実像－電気化学(その2)」, 『化学と教育』44巻10号(1996年)
- 28) 渡辺 正「電気化学のあやしいところ」, 『高校化学の教え方』pp. 85-96, 丸善(1997年)
- 29) 渡辺 正「電気化学のあやしいところ」, 『高校化学の教え方』p. 88, 丸善出版株式会社(1997年)
- 30) たとえば, 藤井舜介, 北川英基, 水野博文, 中山雄一「木炭を電極に用いた燃料電池」, 『化学と教育』第39巻第1号(1991年), 鎌田正裕, 江坂亨男「燃料電池とは」, 『化学と教育』43巻12号(1995年), 谷川直也「燃料電池の導入実験」, 『化学と教育』第45巻11号(1997年)など
- 31) 中澤克行「「電気分解した後が, 燃料電池になっている」は本当?」, 『化学と教育』61巻4号(2013年)
- 32) 谷川直也「水素・酸素燃料電池の電極に関する一考察」, 『化学と教育』48巻1号(2000年)
- 33) 渡辺 正・中林誠一郎『電子移動の化学－電気化学入門』, pp. 174-177, 朝倉書店
- 34) 掘 哲夫『学びの意味を育てる理科の教育評価』, pp. 10-18, 東洋館出版社

