

強磁場下における銅樹析出反応の実験条件： ローレンツ力を可視化する教材としての検討

野 口 大 介
長崎大学

島 田 旭
パーソルテンプスタッフ株式会社
研究開発事業本部

Experimental Conditions of Copper Dendrite Precipitation Under High Magnetic Field: Investigation for Visualization of Lorentz Force as Learning Material

Daisuke NOGUCHI^{*1}, Asahi SHIMADA^{*2}

^{*1}Nagasaki University

^{*2}PERSOL TEMPSTAFF CO., LTD.

Metal dendrites can be valuable learning materials for the visualization of the Lorentz force in chemical reactions; however, the appropriate experimental conditions for this purpose such as the voltage, reaction time, magnitude of magnetic field, and electrolyte solution concentration are not known. Hence, we conducted experiments to effectively visualize metal dendrite precipitation in a swirling shape due to the Lorentz force generated by the magnetic field and for use as practical teaching materials. The electrolysis was carried out at a voltage of 20 V, 15 V or 10 V for 1 or 2 min with 3 or 5 rare-earth magnets in piles and a CuSO_4 aqueous solution with the concentrations of 0.050, 0.10, and 0.15 mol L^{-1} . It was found that the magnetic field was increased using the magnets stacked, even though the effect decreased with increasing numbers of layers. To observe the shape of the metal dendrites under a magnetic field effectively in a short time, the concentration of the aqueous CuSO_4 was determined to be 0.10 mol L^{-1} . The magnetic field was increased using magnets in piles, even though the effect decreased with increasing numbers of layers. A copper wire was used repeatedly as the anode, and the mass of the copper participating in the reaction gradually decreased. The magnitude of the applied voltage was not sufficiently studied in this work, and will be investigated in future studies.

Key words: copper dendrite, Lorentz force, rare-earth magnet

1. 問題の所在

電子・イオン（荷電粒子）が磁場に置かれることで、はたらくローレンツ力は、中学校の理科および高等学校の物理において、フレミングの左手の法則として学ばれている（岡崎ほか2名，1974）。このローレンツ力を理解させる実験として代表的なものに「電気ブランコ」が知られている。電気ブランコの動く向きに関する生徒による理解の定着度が調査されているが、残念なことに正解できた生徒は全体のほぼ半数にとどまっている（野田，2010）。この電気ブランコの実験

では、導線の動きという巨視的な現象から、目には見えない磁場が導線内部を流れている同じく目には見えない無数の自由電子へはたらかせる力の合わさったものを、それが作用する方向もイメージしたうえで理解する必要がある。電気ブランコはローレンツ力に対する理解を助ける教材である反面、磁場や電子といった視認性に欠けるものを想像力で補いながら理解するための敷居が高いために、理解度がほぼ半数にとどまっているのではないかと推測される。井頭（2016）は電気ブランコに対し、「電流を流すとブランコが左

右のどちらかに振れるだけで、動きが非常に単純で面白さに欠ける」と指摘している。もし動きがそれほど単純ではなく面白さが感じられるような別の教材があれば、より多くの生徒がローレンツ力に興味を抱き、実感を持って理解できるようになるため、動きに面白みが感じられる新たな教材を開発する試みが有用だろう。

そうしたなかで、目には見えない磁場の作用を目に見える物質の変化の様子として化学的に観察できる教材の開発事例が知られている。例えば金属イオンには常磁性のものがあ、外部から磁場を作用させ、その効果を実験で観察できる（伊丹，1990；松山ほか5名，1992）。加えて、磁場中の電気分解反応で生じるイオン流によるローレンツ力の可視化に関する教材開発についても報告がある（矢野・稲田，1999；矢野ほか3名，2005；矢野ほか5名，2011）。これらの教材の特徴は、ローレンツ力がはたらく対象である荷電粒子が、金属内部に存在する目には見えない自由電子ではなく、水溶液中に存在するイオンである点にあり、イオンにはたらくローレンツ力は、液面の盛り上がりや水溶液の回転で可視化される。荷電粒子の動きをよりはっきりと視認できる点で、生徒による理解がより容易になり、電気ブランコで問題となっている課題を一部改善できる教材であると評価できる。一方で、これらは単純な動きの域を超えるものではなく、動きの単純さは、依然として大きく改善されているとまでは言えない。

金属樹は、溶液中で金属単体（あるいは電気分解においては陰極）から金属イオンへ電子が渡されて生成する金属単体の樹枝状結晶である。金属樹は美しい形状をしており、研究者から関心が寄せられてきた（Galenko, Zhuravlev, 1994；Qiu et al., 2009；谷川，1997）。また、高等学校化学において金属樹の析出実験は、電気分解を含む酸化還元反応およびイオン化傾向の理解を深める題材として長年にわたって多くの授業でさまざまな工夫され実践されてきた（e.g. Ikemoto, Saitou, 2013；Ling, Y. et al., 2019）。美しい形状が観察者の心を動かすため教育効果が大きいと思われ、部活動などにおける探究テーマや課題研究テーマとなり、生徒らによる研究対象にもされてきた。（例えば島田，2012；松岡，2017）。金属樹の生成は反応が進むにつれて金属樹が伸びていき、時々刻々と形状に変化が生じる。その過程は形状に残されていく。こうした点は、

液面の盛り上がりや液の回転という単純な物理変化とは大きく違っている。その点で、金属樹の生成実験がローレンツ力を可視化できる教材となれば、単純さに複雑さが包含された美しい形状で視認できる点で、新規性を有するだろう。

一方で、超伝導磁石を使った場合に非磁性の金属樹が曲がるという研究は以前から知られ（伊達，2010；Hinds et al., 2001；Matsushima et al., 2007；Mogi, Kamiko, 1996；Mogi et al., 1995；大久保ほか2名，1992；Kołodziejczyk et al., 2018；Miura et al., 2017）、永久磁石によって金属樹が曲がる現象も最近になって報告され（Tanimoto et al., 2013；Udagawa et al., 2014）、理論面からアプローチされている（Cronemberger, Sampaio, 2006；Mutschke et al., 2010；Mühlenhoff et al., 2012）。金属樹への磁場の作用に関するこうした学術研究の内容を科学教育における教材として活用するためには、あまり実験に習熟していない生徒でもある程度簡単に行えるよう操作を単純化しつつ、実験結果にきちんとした再現性が見られるように、必要な実験条件を明らかにする必要がある。しかし、金属樹の析出反応がローレンツ力可視化のための教材として有用である可能性が検討された実践研究は、これまでにほとんど知られていない。

第一著者は高等学校教員として、希土類磁石の磁場が金属樹析出に与える効果に関する生徒の理数科課題研究指導を実践し、その教材化を試みてきた。希土類磁石を作用させながら硫酸銅（Ⅱ）水溶液や硫酸亜鉛水溶液を電気分解すると、銅樹および亜鉛樹が希土類磁石の磁場下で一方向に曲がりながら出現する（島田，2012）。このとき、陰極に手で力を軽く加えて振ると、陰極の炭素棒を中心に金属樹が析出を伴いながら高速で回転運動することを偶然に見出した（野口，2019）。これは電解質水溶液中のイオンに対して磁場によるローレンツ力が作用して水溶液が対流を起こしているためである。こうした、金属樹析出反応と磁場を組み合わせた本題材は、探究活動に取り組む生徒に磁場を身近に感じさせるとともに、高校で学ぶべき物理や化学が根源で繋がっていることを実験的に洞察できる新教材になりうるといえるが、科学教育上重要である実験の再現性、および的確な教育効果を生むために必要な反応条件の詳細な検討にはなお課題が残っており、教材化は道半ばである。

そこで本論文では、そのための基礎的な検討結果と

して、取り扱いが容易かつ比較的安価で強力な磁場を有する希土類磁石を用いて、硫酸銅(Ⅱ)水溶液の磁場中での電気分解(以下、磁気電気分解)による銅樹生成反応で生成する銅樹の形状を比較した実験結果を、「資料」として報告する。

II. 研究の方法

1. 対象と期間

2017年から2020年にかけて個人実験で実施した。

2. 分析方法

a. 器具

陰極：炭素棒(長さ7.5 cm, $\phi=5$ mm), 陰極を支持するゴム栓(黒色), プラスチックシャーレ(深さ1.3 cm, 直径6.5 cm), 電源装置(NaRiKa), リード線, 磁束密度計(ガウスメータ), 希土類磁石(ケニス) 5個, 希土類磁石を支持するゴム栓(茶色), 陽極：銅線(長さ24 cm, $\phi=1$ mm), 試薬瓶, 駒込ピペット, メスフラスコ, 葉さじ, 電子天秤, 葉包紙, キムワイプ, デジタルカメラ(Canon デジタルカメラ IXY 630), コルクボーラー

b. 試薬

硫酸銅(Ⅱ)五水和物, 希硝酸(6 mol L^{-1})

c. 実験

はじめに、希土類磁石を重ねる個数を1個から5個まで変え、磁束密度計を用いて磁極直上の磁束密度(mT)を測定した。なお、5個重ねたときについてのみ、磁極からの垂直方向の距離が5 mm と10 mm の箇所、および水平方向の距離が10 mm, 15 mm, 20 mm の箇所、計7か所の磁束密度(mT)をそれぞれ測定した。

モル濃度が 0.050 mol L^{-1} , 0.10 mol L^{-1} , 0.15 mol L^{-1} となるように硫酸銅(Ⅱ)水溶液を調製した。次に、陽極に用いる銅線の表面を 6 mol L^{-1} 希硝酸で洗浄し、蒸留水で洗い流し、水分をキムワイプでふき取った。この銅線を丸く曲げてプラスチックシャーレに入れた(図1)。別途、プラスチックシャーレの下に、ゴム栓で支えた希土類磁石5個(または3個)を置いた。さらにこの状態で、調製した硫酸銅(Ⅱ)水溶液10 mLを、駒込ピペットにて、シャーレに深さ3 mm(電極を入れていない状態)まで加えた。シャーレのふたの真ん中にはコルクボーラーで穴を開けておき、陰極の炭素棒を差し込んでゴム栓で固定していた。次に、こ

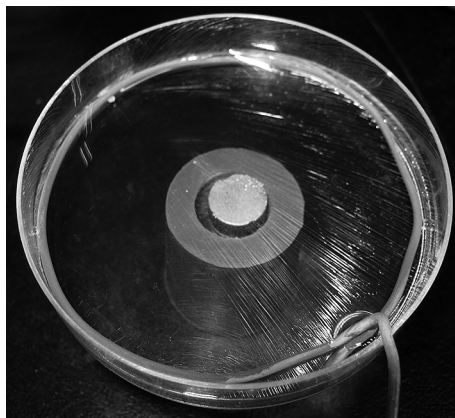


図1 実験に用いたシャーレ(下にはシャーレを支える希土類磁石(5個)が入った穴をあけたゴム栓が置いてあり、陽極に用いた銅線は縁に沿うよう曲げて入れられている)。



図2 磁気電気分解実験に用いた器具。

のシャーレのふたをシャーレにかぶせ、炭素棒を溶液に浸した。陽極の銅線と陰極の炭素棒に電源装置からリード線を通して電流を流し、溶液の磁気電気分解を行った(図2)。電源装置の印加電圧は20 Vあるいは15 Vとなるようにした。また、対照実験として、重ねる磁石の個数を5個から3個に減らしたものと磁石をすべて除いたものでも、同様の通電実験を行った。さらに、繰り返し電気分解を行ったときの陽極に用いた銅線の質量変化も測定した。

III. 結果

重ねた磁石の個数毎の磁極直上の磁束密度を図3に示す。また、磁石を5個重ねたときの磁石周辺の磁束密度を測定位置とともに図4に示す。

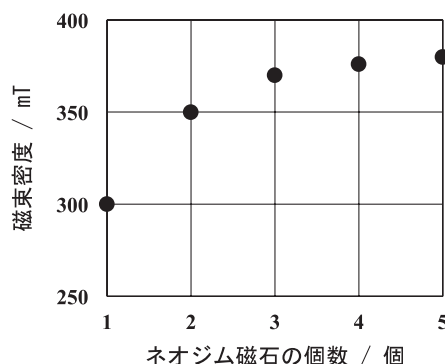


図3 ネオジウム磁石の個数による磁極直下の磁束密度の変化。

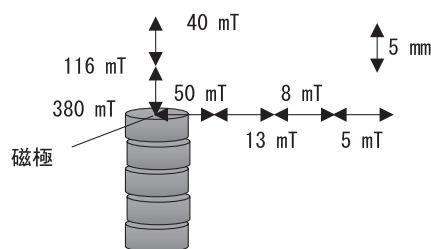


図4 ネオジウム磁石5個のときの磁石周辺の磁束密度の測定値。

電源装置の印加電圧は20 V および10 V となるようにしたが、水の電気分解による気体生成反応は起こらず、陰極における銅樹の析出および陽極の銅の溶解のみが起こった。通電時間は1分または2分とした。流れた電流値はおよそ0.1 A であった。析出した銅樹の形状を確認するために、通電終了後にシャーレのふたを開け、炭素棒を銅樹からはずし、シャーレ内を上から写真撮影し記録した。なお、対照実験として磁石を0個にして同様の実験を行った。析出量が少なかったため、通電時間は5分および10分でも行った。

表1に、磁石の個数をいずれも5個にして、それぞれの濃度の硫酸銅(II)水溶液を1分間または2分間にわたり、20 V で磁気電気分解を行った結果、生じた銅樹の形状の観察しやすさについてまとめた。また、対照実験として磁石を作用させずに2分間通電して析出した銅片も示した。いずれも崩れてしまい、観察に適しなかった。表2には、磁石の個数を3個にし、印加電圧を15 V にした結果を示した。これらのうち、濃度0.050 mol L⁻¹で1分間電気分解を行った場合のみ、生成した銅樹の量が少なすぎたため、銅樹は陰極の炭素棒からほとんどはずれず、シャーレ中央部にはほん




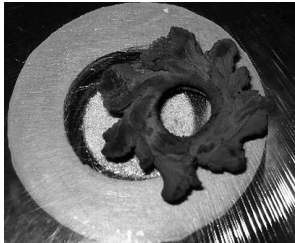

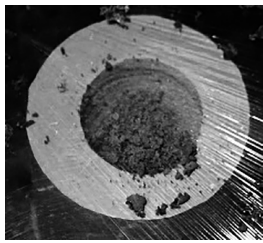
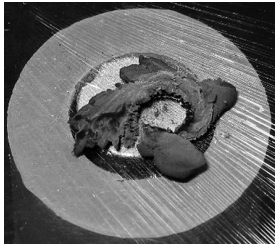

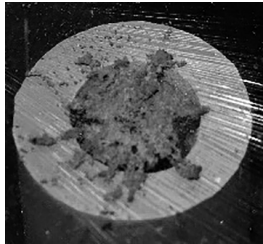
の僅かな銅の断片しかない状態となり、銅樹の多くは陰極(赤線で囲んだ枠内)に付着してしまった。なお、印加電圧を10 V にして同様の実験をおこなったが、いずれの濃度においても通電時間を10分程度にしなければ観察に適した良好な形状の銅樹は析出しない結果となった。さらに、繰り返し電気分解を行ったときの陽極に用いた銅線の質量変化を測定した。印加電圧は20 V、通電時間は2分間とした。0.10 mol L⁻¹硫酸銅(II)水溶液を磁気電気分解したとき、銅線は0.023 g 減少した。次に、硫酸銅(II)水溶液の濃度を0.050 mol L⁻¹にして磁気電気分解したとき、銅線は0.009 g 減少した。このシャーレ内の溶液を捨て、シャーレ内部および銅線をキムワイプで拭き、同じシャーレに、再び0.050 mol L⁻¹硫酸銅(II)水溶液を入れて同様に磁気電気分解したところ、銅線は0.007 g 減少した。さらに、銅線を希硝酸で洗浄する操作を加えて同様に磁気電気分解を行ったところ、銅線は0.004 g 減少した。

IV. 考察

磁束密度測定からは、磁石の個数が多い方が磁力は強くなることが見て取れるが、磁石を重ねる個数を多くしても増大する磁束密度への効果は次第に小さくなった。これは磁極から離れた向きに銅樹が伸びていくためだろうと考えられる。したがって、クラス単位で実施する生徒実験に用いる磁石の数は3～5個を重ねて用い、重ね過ぎによる無駄を生まないことを念頭に用いるべきであると考えられる。さらに、印加電圧を20 V よりも下げた15 V にした結果からは、生成した銅樹の量が減少するとともに、形状はやや均一性を欠いた広がり方になったことが見て取れる。特に、硫酸銅(II)水溶液の濃度が0.050 mol L⁻¹では析出量が少なすぎ、銅樹は炭素棒からはずれなかった。したがって、20 V での磁気電気分解の場合には1分程度で視認性が良好な形状の銅樹が析出するが、電圧を下げる場合には通電時間を延長した2分程度とした方が確認しやすい形状の銅樹が得られるということがわかる。

硫酸銅(II)水溶液の濃度が最も薄い0.050 mol L⁻¹、印加電圧を20 V とした場合、通電時間1分では生じた銅樹の量が少なく、磁場の影響によって一方向に曲がりながら析出する様子が見づらく、観察しやすい状態になるまでには倍の2分間は必要である。濃度を

表1 硫酸銅(II)水溶液の電気分解における陰極で得られた銅樹の生成に対する磁場と通電時間の影響. 印加電圧は20 V, 通電した電流の大きさはおおむね0.1 A, 磁場はネオジム磁石5つを重ねて用いた.

硫酸銅(II)水溶液の モル濃度 [mol L ⁻¹]	磁場と通電条件		
	磁場あり 1分間の通電	磁場あり 2分間の通電	磁場なし 1分間の通電
0.050			
	磁場の影響がわずかに見られた	磁場の影響が明瞭に見られた	崩れて観察に適しなかった
0.10			
	磁場の影響が明瞭に見られた		崩れて観察に適しなかった
0.15			
	磁場の影響が見られたものの、銅樹の生長はいびつであり一部が崩壊した		崩れて観察に適しなかった

0.10 mol L⁻¹にすれば通電時間が1分であっても磁場の作用を銅樹の形状から十分に観察できる. ところが、さらに濃度を高めた0.15 mol L⁻¹では、銅樹の形状はいびつになり崩れやすかった. これは、濃度が高くなるにつれて溶液中のイオンにはたらくローレンツ力によって生じる溶液の対流が増すことで、生じた金属樹が崩れやすくなることを示している.

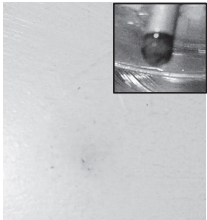

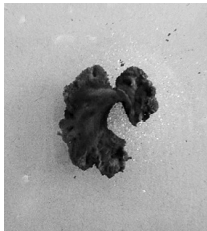



同じ銅線を繰り返し使用するにつれて陽極の銅線が溶解($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$)する質量が減少したのは、銅線が次第に細くなって表面積が減少すると、流れる電流も減少し、陽極で溶解し陰極で析出する銅の質量は減少したのだと考えられる. 銅線の繰り返し使用を3回行った限りでは、生じた銅樹は渦巻き状の形を示

してはいたので、同一の銅線を数回程度連続で使用することは、生徒が磁場の影響を銅樹の形状で観察することは可能であるものと考えられる.

V. おわりに

短時間で効果的に磁場の影響を受けた金属樹の形状観察が再現性よく行えるようにする実験条件として、①作用させる希土類磁石の重ねる個数(3個, 5個), ②印加電圧(10V, 15V, 20V), ③通電時間(1分, 2分), ④硫酸銅(II)水溶液のモル濃度(0.050 mol L⁻¹, 0.10 mol L⁻¹, 0.15 mol L⁻¹)について検討した. その結果、①希土類磁石の重ねる個数を3~5個にする、②印加電圧を20Vにして電気分解すると早く行える

表2 硫酸銅(Ⅱ)水溶液の電気分解における陰極で得られた銅樹の生成に対する磁場と通電時間の影響。印加電圧は15 V, 磁場はネオジム磁石3つを重ねて用いた。

濃度 [mol L ⁻¹]	磁場と通電条件	
	磁場あり 1分間の通電	磁場あり 2分間の通電
0.050		
0.10		
0.15		

(時間があれば15 Vの低い電圧にして行うことも可能), ③通電時間は1分程度にする, ④硫酸銅(Ⅱ)水溶液のモル濃度は0.10 mol L⁻¹にするのが, 適切な実験条件であることを明らかにすることができた。磁石を重ねて使用することで, 磁場は大きくなるが, 重ねる個数を3個以上にしても, その効果あまり大きいものにはならなかった。また, 使用する銅線は複数回繰り返して使用することができるが, 次第に反応する銅の質量は減少した。複数のクラスで一通り使用した後は, 銅線は新しいものに変えた方がよい。今後は, 電源装置ではなく角型乾電池(9 V)であっても磁場による金属樹形状への影響を効果的に観察できる教材開発を念頭に実験的検討を行うことで, 必要なコストを抑えることができるかを確認したり, 銅以外の非磁性金属として, 例えば亜鉛樹を選び, ローレンツ力を可視化する教材としての実験条件を明らかにする研究を行っ

たりするなど, より実践しやすい条件を探ることが課題である。

謝辞・付記

本報告内容に先行するテーマで長崎県立猶興館高等学校理科数科課題研究に取り組んだ林 凌太 氏, 松本 和哉 氏, 文献調査にあたりご協力頂いた九州大学 白石文秀 教授および広島大学 谷本 能文 名誉教授, 磁束密度計を貸与して頂いた鹿児島大学 小山 佳一 教授, 原稿に大変丁寧な助言を寄せて頂いた長崎大学 田原 弘宣 助教および匿名の査読者の皆様, 追加実験の実施にご協力頂いた長崎県立長崎西高等学校の関係者各位, アブストラクト英文校閲を行って頂いた editage 社に感謝申し上げる。本研究の一部は2014年度武田科学振興財団高等学校理科教育振興奨励の助成を受けた。

本論文は第一著者が2019年に日本科学教育学会研究会(若手活性化委員会開催)で発表した内容に未発表データを加えて再構成したものである。

文献

- Cronemberger, C. M., Sampaio, L. C. (2006): Growth of fractal electrodeposited aggregates under action of electric and magnetic fields using a modified diffusion-limited aggregation algorithm. *Phys. Rev. E*, 73, 4, 041403 (1-6).
- 伊達宗行 (2010): 極限の科学—低温・高圧・強磁場の物理, 講談社。
- Galenko, P. K., Zhuravlev, V. A. (1994): *Physics of Dendrites: Computational Experiments*. 1-199, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Hinds, G. et al. (2001): Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis. *J. Phys. Chem. B*, 105, 39, 9487-9502.
- Ikemoto, I., Saitou, K. (2013): Visual Observation of Dissolution of Copper Ions from a Copper Electrode. *J. Chem. Educ.*, 90, 6, 763-764.
- 井頭 均 (2016): 電気ブランコに関する一研究, 教育学論究, 8, 9-14.
- 伊丹芳徳 (1990): 典型元素と遷移元素との比較実験法—常磁性の水溶液の磁場中での挙動一, 化学と教育, 38, 1, 86-89.
- Kołodziejczyk, K. et al. (2018): Influence of constant magnetic field on electrodeposition of metals, alloys, conductive polymers, and organic reactions. *J Solid State Electrochem.*, 22, 1629-1647.
- Ling, Y. et al. (2019): Observing the Growth of Metal Dendrites in Specimens Prepared by Fabricating Galvanic Cells and Electrolytic Cells. *J. Chem. Educ.*, 97, 2, 497-502.
- 松岡雅忠 (2017): 中学・高等学校の理科系部活動におけ

- る探究活動のテーマ分析—東京都内の研究発表会の事例から—, 理科教育学研究, 57, 3, 281–291.
- Matsushima, H. et al (2007): Copper electrodeposition in a magnetic field. *Electrochim. Acta*, 53, 161–166.
- 松山之則ほか5名 (1992): 常磁性化合物の磁場中挙動の観察, 化学と教育, 40, 3, 180–182.
- Miura, M. et al. (2017): Magneto-Dendrite Effect: Copper Electrodeposition under High Magnetic Field. *Sci Rep.* 7, 45511.
- Mogi, I., Kamiko, M. (1996): Striking effects of magnetic field on the growth morphology of electrochemical deposits. *J. Cryst. Growth*, 166, 1–4, 276–280.
- Mogi, I. et al. (1995): Magnetic field effects on fractal morphology in electrochemical deposition. *Physica B: Condens. Matter*, 211, 1–4, 319–322.
- Mühlenhoff, S. et al. (2012): Lorentz-force-driven convection during copper magnetoelectrolysis in the presence of a supporting buoyancy force. *Electrochim. Acta*, 69, 209–219.
- Mutschke, G. et al. (2010): On the origin of horizontal counter-rotating electrolyte flow during copper magnetoelectrolysis. *Electrochim. Acta*, 55, 1543–1547.
- 野田新三 (2010): イオンに関する科学的概念を観察, 実験を通して身に付けさせる指導, 日本科学教育学会研究会研究報告, 25, 3, 39–44.
- 野口大介 (2019): 探究的な授業実践と金属樹を題材とした課題研究, 化学と教育, 67, 6, 254–257.
- 大久保晋ほか2名 (1992): 強磁場中の金属葉フラクタルの成長II, 物性研究, 58, 6, 639–642.
- 岡崎 正ほか2名 (1974): 固体中の電子に働くローレンツ力の生徒実験, 物理教育, 22, 3, 27–30.
- Qiu, R. et al. (2009): Preparation of Dendritic Copper Nanostructures and Their Characterization for Electrodreduction. *J. Phys. Chem. C*, 113, 36, 15891–15896.
- 島田 旭 (2012): 「金属樹が一方向に曲がるメカニズム」, 全国高校生理科・科学論文大賞専門委員会 (編)「日刊工業新聞社」, 226–235, 日刊工業新聞社.
- Tanimoto, Y. et al. (2013): Weak Magnetic Field Effects on Silver Dendrite Formation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86, 12, 1447–1449.
- 谷川直也 (1997): 美しい銀樹の生成を観察する, 化学と教育, 45, 9, 539.
- Udagawa, C. et al. (2014): Magnetic Field Effects on Copper Metal Deposition from Copper Sulfate Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, 118, 18, 4889–4894.
- 矢野 潤・稲田 誠 (1999): 磁界中におけるボルタ電池反応の進行によるイオン流の視覚化, 化学と教育, 47, 8, 562–565.
- 矢野 潤ほか3名 (2005): 磁場中の電気分解により発生した液回転によるローレンツ力の可視化, 科学教育研究, 29, 4, 308–312.
- 矢野 潤ほか5名 (2011): 磁界中の電気化学反応によるイオン流から生じる液回転によるフレミングの左手の法則の視覚化, 工学教育, 59, 4, 92–98.

(受付日2020年4月8日; 受理日2020年9月10日)

[問い合わせ先]

〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14
長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部
野口 大介
