

4 パソコン計測による電極反応の研究

1 はじめに

化学の教科書（文献1）を見ると、電気分解の説明は、図1のような説明から始まっている。この原理図を見ると、陽極や陰極に溶質の陰イオンや陽イオンが引き寄せられることから電気分解が始まり、電子を奪われたり、与えられたりして、電気分解が完了する、というように反応のしくみが想像させられる。詳しい測定法を利用して、電気分解のしくみを調べてみることにした。

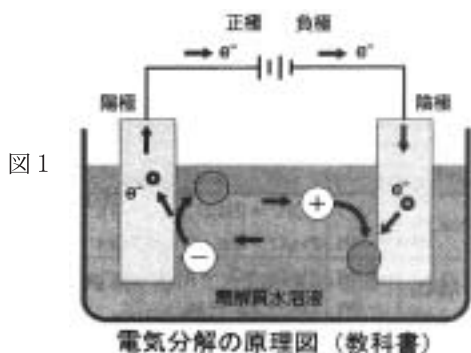


図1

2 研究の目的

電気分解の起こるしくみを実験により検証するため、次の2つの仮説を立てた。

(1) 仮説1

2枚の電極板を水溶液に入れて電流を流すと、陽イオンは「負に帯電した陰極」に、また、陰イオンは「正に帯電した陽極」に、各々静電引力で「引き寄せられる」。

(2) 仮説2

各イオンは電極表面で電子を与えられたり、奪われたりして、電気分解の反応が進行する。このようにして、電気分解のしくみを、2枚の電極で起こっている電極反応を陽極・陰極別々に測ることにより、詳しく調べてみようとした。

3 研究の方法

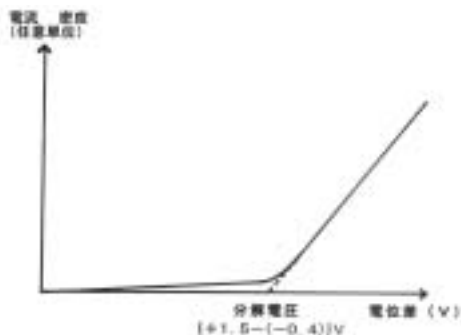
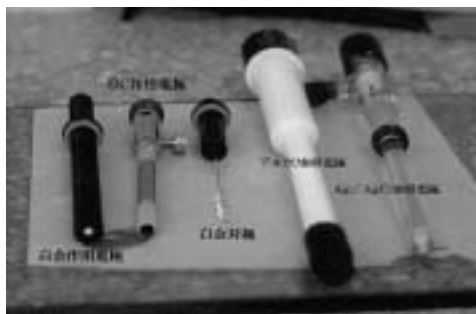
(1) 分析方法

電気分解のしくみは、2枚の電極間の電位を変えながら、電極間に流れる電流の強さを測定することで研究できる。しかし、このように簡単な測定方法（2極方式という）で得られた電気分解データは2極の変化を合計したものであり、陰極あるいは陽極で、どのような変化が起こっているかを知ることはできない。そこで、陰・陽両極に加えて、常に一定の電位を保てる参照電極があれば、電気分解のしくみを陰・陽両極別々に調べることができる〔文献2～4〕ということを知り、3極方式で実験してみることにした。

(2) 実際の測定方法とパソコンへの取り込み

参照電極に対する作用電極の電位は、三角波により徐々に変化させられ、ポテンシostatを利用して作用電極－対極間の電流の強さが測定される。ポテンシostatは、作用電極と参照電極間の電位差を一定に保ちながら、作用電極→対極間に流れる電流の強さを測定できる装置である。

作用電極の電位と、作用電極－対極間に流れる電流は、デジタルマルチメータ2台で原理的には測定できるが、電流の強さはpA（ピコアンペア）程度ときわめて弱く、また遅くとも1秒に1回（4～5分間）は測りたいので、手動で実行することは困難である。そこで、電流をオペアンプにより $10^4 \sim 10^5$ 倍に増幅した後、電圧に変換して、電極電位とともにパソコンに取り込むやり方をとることにした。実際の測定では、電位は50mV/sの速度で増減させ、0.5秒毎に測定がなされた。この実験法は、サイクリック・ボルタンメトリーと呼ばれている。AD変換器は12ビット変換の市販品（ユニオンデータ製UAD-BGU2M）を用い、「Visual Basic」プログ



まず、水酸化ナトリウム水溶液の電気分解では、陽極で、電極と反対符号の溶質イオン (OH^-) が引き寄せられ、その引き寄せられた溶質イオンが分解されている。陽極では Na^+ が引き寄せられるが、その溶質イオンではなく、溶媒の水が分解されている。この時電極表面で起こっている反応は、次のようになる。

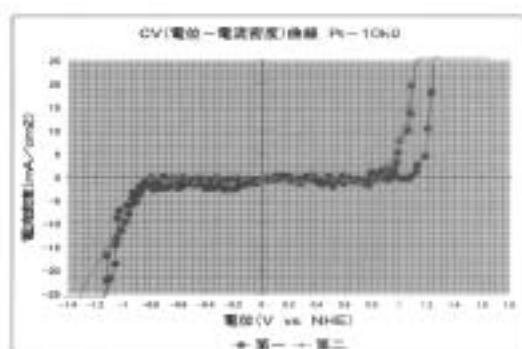
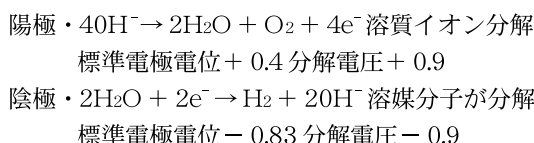


図5 1 M NaOH 水溶液の電気分解

分解電圧については、図5のようにPt (測定感度 10k 倍) で実験を行った場合、陽極の水酸化物イオンの分解では標準電極電位 (文献5) の理論値は + 0.4 V であり、測定値は + 0.9 V となったので、+ 0.5 V 程度の過電圧が見積もられる。陰極の水の分解では、標準電極電位の理論値は - 0.83 V であり、測定値は - 0.8 V から - 1.0 V となったので、ほとんど過電圧がかかっていないといえる。一般的に、「白金電極は酸素発生では過電圧が大きい、水素発生でほとんど過電圧は無い」と報告されているが、今回の測定結果からもそのことが良く検証できている。

(2) 希硫酸の電気分解

希硫酸では、陽極では電極と反対符号のイオン (SO_4^{2-}) が引き寄せられるが、この引き寄せられる溶質イオンではなく、溶媒の水が分解される。陰極では H^+ が引き寄せられ、

その溶質イオンが分解される。この時の電極反応は、

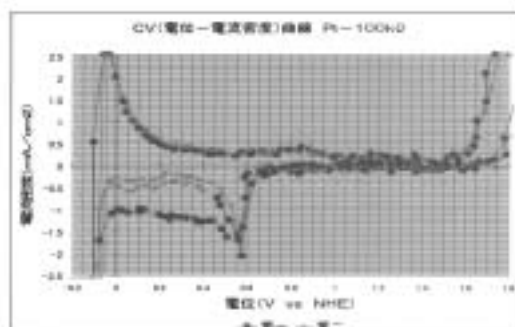
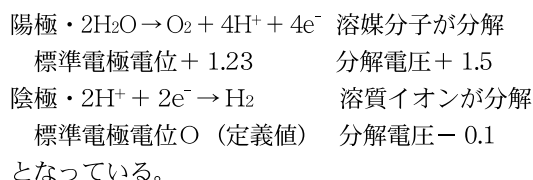


図6 0.05 M 硫酸の電気分解 (高分解能)

0.05 M 硫酸のPt 電極による電気分解を、図6に示す。この測定では、回路に流れている電流の値を 100 k 倍 (10 万倍) に増幅して測定しているので、かなり細かい電極上の変化まで測定結果に反映されている。分解電圧については、陽極の水の分解では、標準電極電位の理論値は + 1.23 V であり、測定値は + 1.5 V となったので 0.3 V 程度の過電圧が見積もられる。陰極では水素発生の理論値が 0 V であり、Pt 電極での測定値は - 0.1 V となったので、ほとんど過電圧がないと言える。

(3) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液の電気分解

少し複雑な電解質の例として、鉛イオンを含む水溶液の電気分解を試みた。この実験では、支持電解質として 0.5 M 硫酸ナトリウム水溶液を用い、2.5 mM 濃度になるように溶質を溶かして測定している。

Pt 電極で感度を上げて測定すると、図7のような、非常に複雑な曲線が得られる。この曲線の両端の立ち上がりは、その分解電圧から溶媒である水の分解であることがわかる。

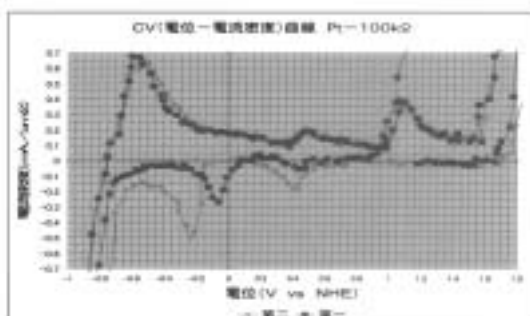


図7 K₄[Fe(CN)₆] 溶液のPt電極による電気分解（高精度）

中間の電位にある複雑なピークのいくつかは錯イオンの酸化還元に関係しているはずである。この錯イオンの標準電極電位を調べたところ、文献5から+0.4 Vであることがわかった。

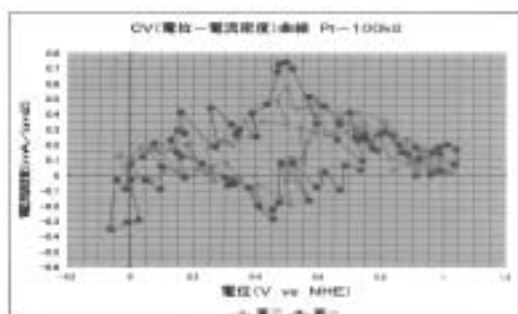
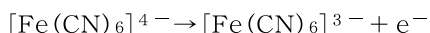


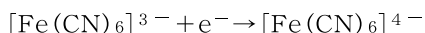
図8 K₄[Fe(CN)₆] 水溶液の電気分解

そこで、+0.8～-0.2 V付近を集中的に測定してみることにした。図8は、K₄[Fe(CN)₆] 水溶液をPt電極で電気分解したときのCV曲線である。0.5 V/秒で測定してしまったため、曲線の形が少し崩れて見にくくなっているが、+0.45 V付近で酸化反応が進行し、+0.43 V付近で還元反応が起こっていることがわかる。

+0.45 V 付近



+0.43 V 付近



電極で反応しているのは、どちらも陰イオ

ンの一対のヘキサシアノ鉄酸イオンである。陽極では引き寄せられた溶質イオンの[Fe(CN)₆]⁴⁻が分解を受けているが、陰極では、反発して遠ざかっているはずの陰イオン[Fe(CN)₆]³⁻が、反応している。言い換えると、「陰極で陰イオンが分解している」ことになる。

5 結論

電解質の種類	電極	付着せらるるイオン	電極	吸引せらるるイオン	分解
NaOH	陽極	OH ⁻	H ₂ O	Na ⁺	付着せらるるイオン
	陰極	Na ⁺		OH ⁻	溶解
H ₂ SO ₄	陽極	SO ₄ ²⁻		H ⁺	溶解
	陰極	H ⁺		SO ₄ ²⁻	付着せらるるイオン
HCl	陽極	Cl ⁻		H ⁺	付着せらるるイオン
	陰極	H ⁺		Cl ⁻	付着せらるるイオン
Na ₂ SO ₄	陽極	SO ₄ ²⁻		Na ⁺	溶解
	陰極	Na ⁺		SO ₄ ²⁻	溶解
KCl	陽極	Cl ⁻		K ⁺	付着せらるるイオン
	陰極	K ⁺		Cl ⁻	溶解
K ₂ [Fe(CN) ₆]	陽極	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻		K ⁺	付着せらるるイオン
	陰極	K ⁺		[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	吸引せらるるイオン

表1 電極に引き寄せられたイオンと分解物質

測定結果と仮説2との関係を表1にまとめた。仮説2の通りに、引き寄せられた溶質イオンが分解していることもあるが、溶質分子が分解することも多く、電極と同符号のイオンが分解することさえある。つまり、反対符号の溶質イオンが電極に引き寄せられることと、そのイオンが分解を受けるということは、今回測定した電解質に関する限りではあるが、直接関係が無いといえる。

6 今後の課題

実験をしているうちに、いくつかの課題が浮かび上がってきた。今後、次の項目を中心に実験し検証していきたい。

(1) 電位－電流密度曲線に予期しないピークが現れることがある。原因は、電解質不純物、電極に付着している有機物、電極自身の变化、電解生成物の反応などが考えられる。このことについて、深く追求してみたい。

(2) サイクリック・ボルタンメトリーでは、何

回も電圧の増減を繰り返す。周期が移るにつれて曲線の形が変化する。何が原因となつてこのことが起こるのか、詳しく考えてみたい。

(3) 色素増感光電池（水以外の溶媒）での、電極反応と光吸収との関係を調べる。

(4) 水素が電解生成物となる場合、 $\text{pH} < 2$ の強酸性では水素イオンが、弱酸性あるいはアルカリ性では水が分解するといわれている。このことを直接説明するデータを得たい。アルカリ性における酸素発生での水酸化物イオンと水の関係についても同様に調べたい。

7 参考文献

- (1) 長倉三郎 他、化学 I（化 I（001）：平成 14 年検定済）、東京書籍（2004）
- (2) 電気化学会 編、電気化学測定マニュアル（基礎編）、丸善（2002）
- (3) 日本化学協会 編、電子移動の化学（電気化学入門）、朝倉書店（1996）
- (4) 井上 徹 他、電気化学測定法（上・下）、技法堂出版（1984）
- (5) 電気学会 編、電気化学（電気学会大学講座）、電気学会（1964）