

溶質濃度による電極反応の仕組みの変化

1 はじめに

化学の教科書には、「ある溶質の電気分解が観察されるためには、 0.01 mol/l 以上の溶質濃度が必要であり、これ以下の濃度ではその溶質は分解されず、次に分解（酸化あるいは還元）を受け易い粒子（イオンや分子）が分解される」と説明されている。この研究の目的は、島田高校化学生物部（化学班）が研究してきた内容をさらに発展させて、電気分解反応のしくみが、溶質濃度が薄くなっていくとどのように変わっていくか実験で実際に確認し、電極反応のしくみについてできる限り詳しく探求していくことである。

今回の実験の目的は、次の3点の解明です。

- ①濃度 10^{-2} mol/l が分解できる溶質の境界か。
- ②薄くなっても電極反応が確認できるのか。
- ③より複雑な構造の溶質でも 10^{-2} mol/l 程度の濃度で分解されるのか。

2 研究の方法

実験は、次の5つのステップで行われる。

- ①濃度を変えて一連の電解質水溶液をつくる。
- ②溶液に適した参照電極と作用電極を選ぶ。
- ③測定する電流レンジを設定する。
- ④電極を洗浄し、窒素をバブリングさせる。
- ⑤計測操作に入る。

a) 測定で用いる電極

三極法による測定（サイクリックボルタンメトリー：以下CV法と引用）では、実際に反応を観察する電極である作用電極、作用電極の電位を測定する参照電極、作用電極と一対になり反応を完結させる対極、合計三種類の電極が用いられる。

作用電極は、電極の状態（表面の状態、面積、過電圧）が測定に大きな影響を与える。電極表面は、測定に入る前に超微粒子の研磨紙で機械的に磨き、使用するたびに希硝酸→純水で超音波洗浄して用いた。面積測定が容易な円柱状に加工してある電極を用い、側面をプラスチックで完全に覆

っている。グラッシーカーボンやNi電極は、5 mm径で5 cm長の丸棒を購入し、テフロン熱収縮チューブで側面を覆った。参照電極は、一般溶液用に銀塩化銀参照電極、カロメル参照電極、強アルカリ溶液用にアルカリ参照電極の3種を用いている。測定に用いた全電極を図. 1に示す。3種の電極は、電解セルの蓋（セルトップ）の4カ所の孔の内、周辺部の3ヶ所に挿して用いる。



図. 1 使用した7種の電極

b) 電位変化のさせ方

参照電極に対する作用電極の電位が記録されるが、電位は三角波掃引回路 [図. 2のポテンシostatの中に組み込まれている] で変化させる。50 mV/秒の割合で増減、最大値を $\pm 1.75 \text{ V}$ に設定し、手動で増圧・減圧を切り替える。

c) 濃度を変えた一連の電解質水溶液をつくる

7種類の溶質について、濃度を変えた試料溶液を次のように準備した。出発点の原液は、測定したい電位の範囲 [電位窓] に分解電圧を持たない電解質水溶液に溶質を溶かして作り、この電解質水溶液で薄めていく。硫酸ナトリウムや硫酸カリウムは、 0 V vs SHE 付近に広い電位窓を持つ電解質である。 $0.1 \sim 0.00001 \text{ mol/l}$ までの電解質水溶液を 0.2 mol/l 硫酸ナトリウム水溶液で薄めて作った。準備した水溶液は、 H_2SO_4 、 NaOH 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{COOH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KBr 、 KI の7種類である。

d) 溶液に適した参照電極と作用電極を選ぶ



図. 2 簡易型ポテンシオスタット

陽極反応の測定では酸素過電圧の小さなNiやグラッシーカーボンを用いるが、塩素が発生する場合のみ、白金の腐食を考慮してグラッシーカーボンを使用した。陰極反応に注目して測定する時には、白金電極を用いている。

e) 測定する電位差領域を設定する

新たに測定を始める時には、全体像をつかむため±1.75 Vの全範囲で測定を行う。その後、詳しく測定したい電位領域に狭めて、その電圧範囲内で何往復も測定している。

f) 電極を洗浄し、窒素をバブリングさせる

電極を磨いた後、超音波洗浄して測定に入るが、最初に問題になるのが溶存酸素である。大気中で測定を行うと、溶質より先に酸素が分解してしまい、溶質の分解が隠されてしまうことがある。溶存酸素の影響を避けるため、測定直前に窒素ガス(図. 3)が吹き込まれ、測定中は、電解セル内を窒素で充満させる。



図. 3 窒素ガスを吹き込む

g) 計測操作に入る

CV法で測定されるのは、参照電極に対する作用電極の電位(V)、作用電極と対極間に流れる電流密度(mA/cm²)の2量である。電流密度については、実際に流れた電流値(mA)を電極面積で割って求める。1秒に10回程度測定され、データは順次パソコンに取り込まれて、パソコン

画面にエクセルグラフとして示される。

分解電圧($E_{\text{測定値}}$)は次のように表される。

$$E_{\text{測定値}} = (E_{\text{標準}} + E_{\text{温・濃}} + E_{\text{過電圧}}) - E_{\text{参照}}$$

$E_{\text{標準}}$; 標準電極電位 (25℃、基準濃度・圧力)

$E_{\text{温・濃}}$; 基準温度、濃度、圧力からのずれ

$E_{\text{過電圧}}$; 電極の過電圧

$E_{\text{参照}}$; 参照電極電位

$$E_{\text{Ag/AgCl}}^{\text{参照}} = +0.199 \text{ V vs SHE}$$

$$E_{\text{Hg/HgO}}^{\text{参照}} = +0.098 \text{ V vs SHE}$$

$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2}^{\text{参照}} = +0.241 \text{ V vs SHE}$$

ここで、“V vs SHE”は、標準水素電極に対する電位を意味する。これらの項の内、右辺第1項と第4項は文献に値が示されている。第2項の理論式も与えられているが、基準状態からのずれは小さく、厳冬期などを除けば、その影響は無視できる。第3項過電圧は、電極の種類や状態により、また分解される物質により異なり、経験値しかわからない。過電圧項は評価できないので、測定値を次のように $E_{\text{標準}}$ に換算して比較した。

$$E_{\text{標準}}(\text{測定値}) = E_{\text{測定値}} + E_{\text{参照}}$$

この測定値($E_{\text{標準}}(\text{測定値})$)には過電圧が加わっており、過電圧を除いて示してある $E_{\text{標準}}$ (文献値)と比較するときには注意する必要がある。

3 実験結果とその考察

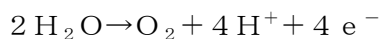
a) 水酸化ナトリウム水溶液

この電気分解は、中学校でも水の電気分解として取り上げられているが、詳しい反応のしくみは高校1年で学ぶ。水溶液電解で酸素が発生する反応は2種、水素が発生する反応は2種あるが、なぜ、 $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 、および $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 、なのか?ここでは、酸素発生に注目して陽極反応を調べてみた。

0.1 mol/l NaOH水溶液を0.2 mol/l 硫酸ナトリウム水溶液で作り、この原液を0.2 mol/l 硫酸ナトリウム水溶液で薄めて8種類の溶液を用意した。薄められた液のpH値も、2点校正されたpHメータで測定してある。モル濃度に換算すると、0.001 ~ 0.1 mol/l 間の8種の異なる濃度溶液である。得られた電位-電流密度曲線(CV曲線という)を図. 4~図. 5に示す。NaOH水溶液ではNi電極を用い、アルカリ参照電極(Hg/HgO)で電位計測を行っている。多くの測定で、



E° 標準 (文献値) $+0.40\text{ V vs SHE}$



E° 標準 (文献値) $+1.23\text{ V vs SHE}$

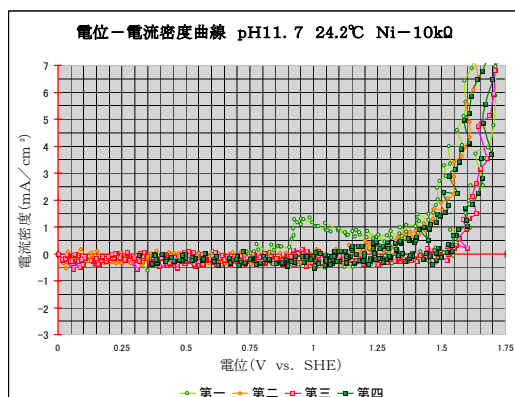


図. 4 pH値 11.7

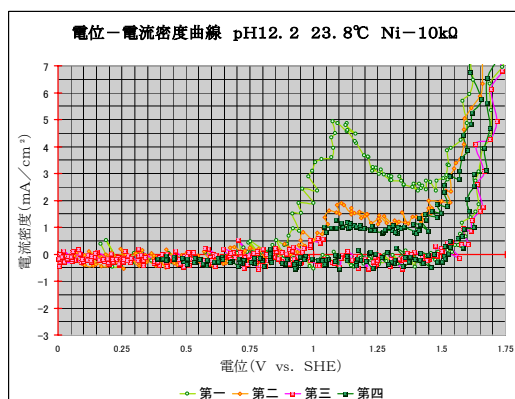


図. 5 pH値 12.2

に相当するピークが観察されている。0.7 V 付近から始まるピークが OH^- 酸化に関係するが、全測定で第一サイクルに弱いピークが観察された。pH値11.7の測定では、第一サイクルで 1 mA/cm^2 程度の電流が流れ、弱い泡が観察できる可能性がある。しかし、ピークをずっと維持できるのは、pH値12以上の強アルカリ性溶液のみである。電位差+1.2 V付近に保って電解をすれば、数 mA/cm^2 の電流が流れ、連続的に泡の発生が観察できるだろう。弱アルカリ性溶液中で、第二サイクル以下のピークが消える原因の究明は、今後の課題である。

以上より、pH値12付近を境にして、それ以下の弱塩基性溶液中では高電位差下(+1.5 V vs SHE程度以上)でのみ水が酸化され、pH値12以上の強塩基性溶液シュウ酸自体中では、+1 V vs SHE程度の低電位差でも OH^- イオンが酸化されて、ともに酸素が生成する。

b) 希硫酸水溶液

0.05 mol/l 硫酸を出発点とし、0.2

mol/l 硫酸ナトリウム水溶液で薄めて、6種の溶液を作った。図. 6～図. 7に結果を示す。

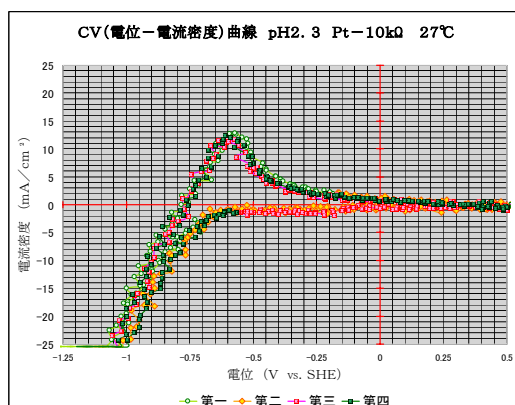


図. 6 pH値 2.3の希硫酸

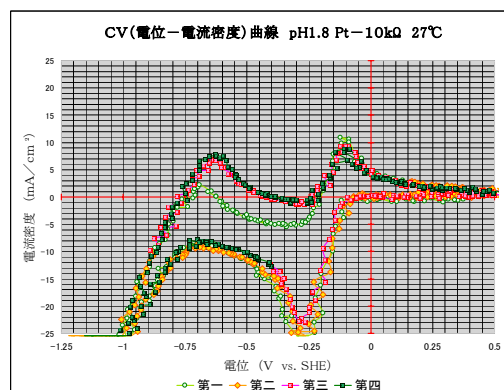


図. 7 pH値 1.8の希硫酸

CV曲線に現われている、0 Vより左の谷は、 H^+ 還元による水素発生、-0.75 Vより左側の坂は、水分子還元による水素発生に対応する。水溶液のpH値が、2.7 (硫酸として 0.0005 mol/l程度) から、1.0 (同じく 0.05 mol/l)まで下がってくるにつれ、pH値2.0付近より -0.1 V vs SHEより始まる H^+ 還元反応 ($2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$; E° 標準 (文献値) = 0.0 V vs SHE: 定義値)の谷が増大し始め、pH値が下がるとさらに深くなる。pH値1付近の強酸性水溶液では、-0.15 V vs SHEの H^+ 還元反応しか測定できない。測定されたCV曲線に共通に現われる-0.1 V vs SHE付近の山は、直前サイクルで生成した水素分子の再酸化反応 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)、-0.65 V vs SHE付近の山が、やはり水素分子の再酸化反応 ($\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)に対応する。希硫酸の電気分解においても、電極から連続的な泡の発生が確認できる位(電流密度 0.1 mA/cm^2 程度)に H^+ 還元が起こるのは、pH値として2程度と観測され、 H^+ 濃度にして0.

0.1 mol/l 近辺と結論できる。

c) ヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの電極酸化

標準分解電位 (E° 標準 (文献値)) は +0.36 V vs SHE である。かなり低い濃度までピークが観測できたので、0.00005 mol/l から 0.1 mol/l まで測定してみた。図. 9 に示したように、0.0001 mol/l という低濃度の溶液でさえ、分解反応のようすが観察できる。

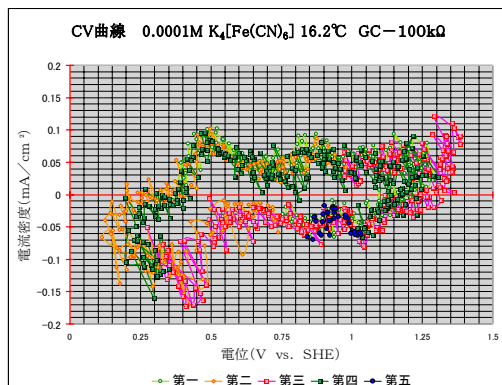
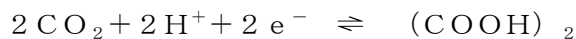


図. 9 0.0001 mol/l

CV法の測定は可逆であり、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液を用いても、同様な結果が得られる。測定結果から、 E° 標準 (測定値) は +0.45 V vs SHE と計算され、文献値との誤差は +0.1 V となる。この反応は、化学式は複雑であるが、錯イオン中の鉄イオンが酸化されたり還元されたりするだけの、簡単な反応に分類される。さらに、陰イオンである $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が陰極で還元されるという、高校で教えられる例(大部分は、陽イオンが陰極で還元される!) とは一見矛盾する結果を与えるので、興味深い。

d) シュウ酸水溶液の電極酸化



E° 標準 (文献値) = -0.475 V vs SHE

シュウ酸については、0.0001 mol/l から 0.1 mol/l 濃度まで測定して、電極反応の様子を検討した。0.0001 では何も見えないが、0.0005 mol/l となると、-0.5 V vs SHE あたりに谷ができ始め、分解のシグナルと推定できる。0.001 mol/l あるいは 0.005 mol/l にすると、分解の谷がいよいよ深くなるが、0 V vs SHE より下がり始める H^+ 還元の谷と重なりが大きくなり、分解反応が不明瞭となってしまう。さらに濃度を上げると、曲線がさらに複雑になっ

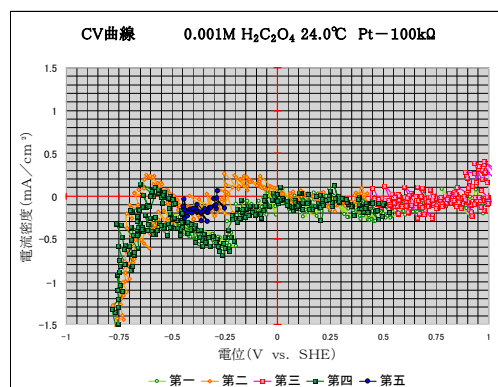
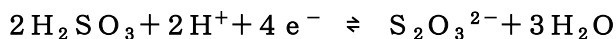


図. 10 0.001 mol/l

ってしまう。本研究では 0.001 mol/l での測定で -0.5 ~ -0.6 V vs SHE に谷が確認できるのでこれを分解信号と判定するが、 H^+ 還元電流と重ならないシュウ酸塩でも測定し、シュウ酸イオン自体の反応を確認したい。

e) チオ硫酸イオンの電極酸化



E° 標準 (文献値) = +0.40 V vs SHE

図. 11 の 0.001 mol/l を経て、0.005 mol/l と濃くなると、1 mV

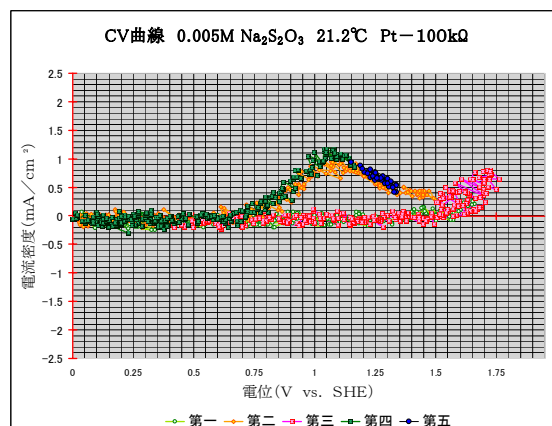
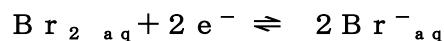


図. 11 0.001 mol/l

/cm² を越す大きな酸化ピークが現われてきて、電極反応が盛んに起こっていると判定できる。このようなグラフでは、酸化反応が始まる電位を E° 標準 (測定値) とみなし、 E° 標準 (測定値) = +0.6 V vs SHE としている。 E° 標準 (文献値) との差は、+0.2 V である。

f) 臭化物イオンの電極酸化



E° 標準 (文献値) = +1.09 V vs SHE

0.0005 mol/l から 0.01 mol/l まで測定したが、0.0025 mol/l の結果を、図. 11 に示す。0.0005 mol/l では何も観察できなかったが、

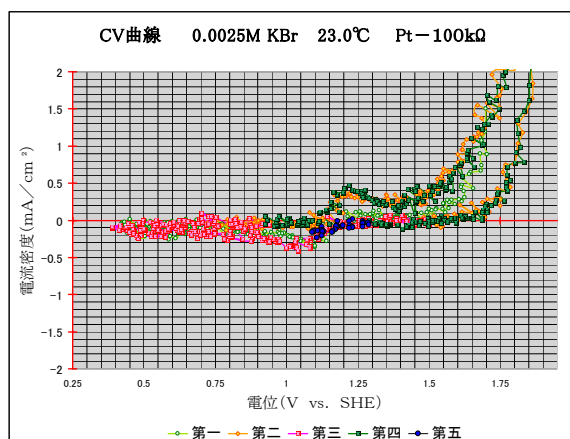
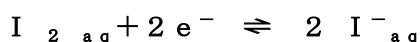


図. 11 0.0025 mol/l KBr 0.001 mol/l に濃度を上げると、+1 V vs SHE 付近に電極反応の予兆が現れてきた。濃度を 0.0025 mol/l まで上げると、+1.1 V vs SHE より始まる臭素分解ピークがはっきりと現れ、さらに 0.01 mol/l まで濃くすると、臭化物イオンの酸化が本格的に始まることが確認できた。分解電圧測定値は、+1.13 V vs SHE であり、 $E^{\text{標準}}$ (文献値) にほぼ一致する。

g) ヨウ化物イオンの電極酸化



$E^{\text{標準}}$ (文献値) = +0.54 V vs SHE

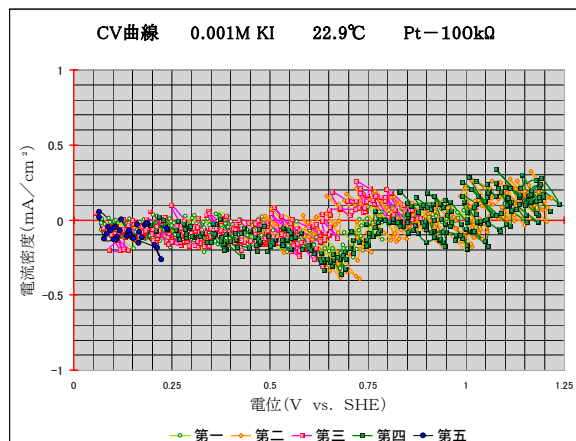


図. 12 0.001 mol/l KI 0.0005 mol/l でも分解ピークの予兆はあるが、0.001 mol/l から分解が観測できると判定した。分解電圧は +0.70 V vs SHE と求められ、 $E^{\text{標準}}$ (文献値) との差は、+0.16 V である。

4 結論と今後の課題

H^+ および OH^- 分解の分解ピークの高さと水溶液の pH 値との関係を、図. 13 にまとめた。測定した反応について、 0.1 mA/cm^2

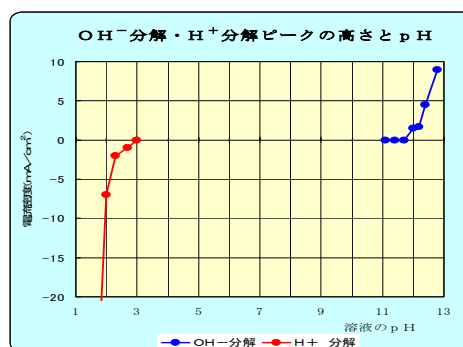


図. 13 水の電気分解と pH

程度以上の電流が確認できる濃度を、分解が確認できる濃度として次表にまとめた。

溶質イオン	主な電極反応	mol/l
H^+	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.01
OH^-	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	0.01
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$	0.0001
$(\text{COOH})_2$	$(\text{COOH})_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.0005
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.001
Br^-	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	0.0025
I^-	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.001

今後解決しなければいけない課題について挙げる。

a) 測定装置の感度を上げなければいけない。b) 測定条件を標準化する。c) 測定結果と反応のしくみと関係付けられるようにする。

5 感想と反省

a) 3年生の先輩が2年かがりて集めてきたデータと、一年生部員で得たデータの両方を使用した。データ量が多く口頭発表(生徒理科研究発表大会中部地区大会)の12分では発表し切れなかった。b) 名古屋での発表会(2005年秋)では、次々と強烈な質問を受け、気が動転してしまった。壇上で先輩(今は卒業生)も加えて4人で協議しながら答えたが、高校生からこんなに厳しい質問が来るとは思っていなかった。(3年生)

6 参考文献

a) 白石振作 他、高校 化学 I、(大日本図書) 検定済教科書 b) 島田高校化学部、第14回東海地区高校化学研究発表交流会、発表要旨(2005) c) 井上徹 他、電気化学測定法(上)、技報堂出版(1984) d) 玉虫伶太 他、エッセンシャル電気化学、東京化学同人(2000)