

炭素電極を用いた硝酸の電気分解の追求

学校法人静岡理工科大学静岡北中・高等学校

科学部水質班 S H I P 1 年 木津 初音 齊藤 悠樹 柴田 華那 山本 陽向

【背景・目的】

科学部に入り、課題研究の基礎実験で水の電気分解を行った。電気分解実験は中学校で経験があったが高校化学の酸化還元の見方は詳しいと言えない状態だった。そのため、実験を繰り返す中、電子の授受による電気分解の見方やファラデー定数による理論値の計算方法などの勉強をしながら実験を進めていった。さまざまな溶液を電気分解していたところ一部の溶液の結果が教科書とは違う結果となった。教科書をみたところ、硝酸水溶液の電気分解を炭素電極で行っても発生する気体は酸素：水素＝1：2になるとなっている。だが、繰り返し硝酸水溶液の電気分解の実験を行っても陽極と陰極の気体の発生量比率は1：2にならなかった。他の溶液でもある程度、結果と理論値との差異はあったもののここまで大きく結果がずれたのは硝酸だけであった。液性によって生じる現象ではないかと考え、水酸化カリウム水溶液、硝酸カリウム水溶液、および水酸化ナトリウムと硝酸カリウム混合溶液を使用して実験を行った。また電極には炭素棒、チタン、白金を用いて検証した。しかし他のどの溶液でも発生量の比率が大きくずれることはなかった。これは教科書の内容が間違っているのか、自分たちの実験方法が間違っているかのどちらかなのではないかと考えた。また教科書では硝酸の電気分解に触れているものの実際の実験では必ず水酸化ナトリウム水溶液を用いていることも気になり、「炭素棒を電極とした硝酸の電気分解」によって発生する物質の定性と定量を目標としてこの研究を開始した。

【実験 1】

電極に炭素棒を用いて、硝酸溶液を電圧 6 V で 30 分間電気分解した。

【仮説 1】

陽極で酸素、陰極で水素が発生するとしてファラデーの法則にしたがい発生する量を理論値とした。

【結果 1】

表 A 硝酸溶液を炭素棒で電気分解をした時の両極で発生した気体の体積

	電極	溶液の濃度 (mol)	電流 (A)	実験値 (mL)		理論値 (mL)		時間 (分)	理論値との差		電極の状態
				陽極	陰極	陽極	陰極		陽極	陰極	
①	c	0.5	0.15	3.2	11	15.68	31.36	30	-12.48	-20.36	新品
②	c	0.5	0.17	3.0	1.4	15.68	31.36	30	-12.68	-29.96	劣化
③	c	0.5	0.14	1.2	16.4	10.64	21.28	30	-9.44	-4.88	紙やすりで磨く
④	c	1.0	0.36	8.2	10.2	37.6	75.2	30	-29.4	-65.0	劣化
⑤	c	1.0	0.17	3.6	11.4	17.76	35.52	30	-14.16	-24.12	劣化
⑥	c	1.0	0.29	5.6	21.4	30.22	60.58	30	-24.62	-39.18	劣化
⑦	c	1.0	0.31	5.0	54.8	32.0	63.9	30	-26.96	-9.12	劣化

陽極、陰極ともに発生量は理論値より大幅に少なかった。また、炭素電極はぼろぼろに崩れ、特に陽極ではかなり劣化が激しく数回の実験で使用不可になるほどであった。

【考察 1】

陰極で発生した気体は水素だけではないのではないか、溶液中に存在する物質は水、水素イオン、硝酸イオン、電極に用いた炭素である。反応する可能性がある物質として硝酸イオンの還元が起こり亜硝酸イオン、アンモニアが発生したのではないかと考えた。

また陽極での反応として酸化される可能性がある物質は炭素棒に注目した。陰極より陽極の炭素棒のほうが劣化が激しかったことから発生した物質は二酸化炭素、一酸化炭素が発生したのではないかと考えた。

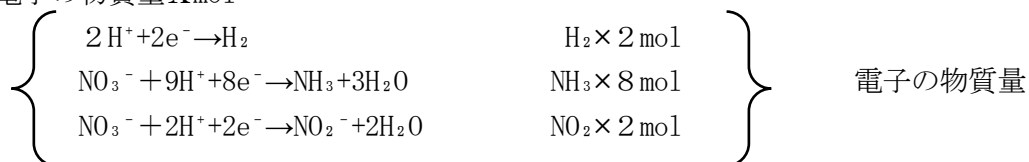
【実験 2】

陰極における硝酸イオンの還元の見解

【仮説 2】

考察 1 より陰極で発生した気体の量は水の電気分解だけでは説明できないため以下の反応が起こり硝酸イオンが還元していると考えた。

電子の物質量 $X \text{ mol}$



【方法 2】

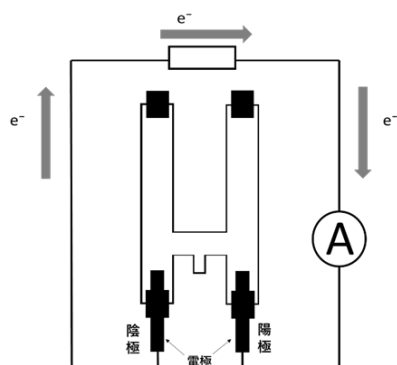
実験 1 と同様に電気分解を行い、その後、硝酸溶液を 1ml ずつ取り出し、それぞれ測定可能な濃度に合わせるためイオン交換水を用いて希釈した。同様に pH も測定可能な範囲内にするため水酸化ナトリウムを用いて中和をした。その後、インドフェノール（アンモニア測定試薬）、ナフチルエチレンジアミン（亜硝酸測定試薬）を用いて発生した気体の測定を行った。アンモニア測定試薬は 15 分後、亜硝酸測定試薬は 5 分後に吸光光度計を用いてアンモニア態窒素と亜硝酸態窒素の量を計測した。計測した数値から、それぞれ発生した物質が使用した電子の物質量を求め、実際に流れた電子の物質量から、各物質の使用した電子の物質量の総和を引き、定量をとった。

発生した各物質の使用した電子の物質量は以下の式を使って求めた。

$$\text{アンモニアの量} [\text{mmol}] = \frac{\text{アンモニア態窒素の量の平均} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \times 0.001 [\text{L}]}{14}$$

$$\text{水溶液中に溶けている窒素の} \text{mmol} = \text{アンモニアの量} [\text{mmol/L}] \times \text{電気分解後の溶液の量} [\text{L}]$$

$$\text{亜硝酸の量} [\text{mmol}] = \frac{\text{亜硝酸態窒素の量の平均} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \times 0.001 [\text{L}]}{14}$$



発生した気体は水素と仮定し、各物質の発生に使用された電子の量は、以下の計算式で求めた。

- ・ 水素の発生に使用された電子の量
水素の発生した量 $[\text{mmol}] \times 2 (\text{e}^-)$
- ・ アンモニアの発生に使用された電子の量
アンモニアの発生した量 $[\text{mmol}] \times 8 (\text{e}^-)$
- ・ 亜硝酸の発生に使用された電子の量
亜硝酸の発生した量 $[\text{mmol}] \times 2 (\text{e}^-)$

【図 1】陰極で発生した気体を調べる装置の模式図

【結果 2】

アンモニア測定試薬、亜硝酸測定試薬ともに溶液に反応したため、陰極側からアンモニアと亜硝酸の発生が確認できた。また、使われた電子の物質量は次のようになった。

陰極側で発生した物質	発生量	使用された電子の物質量[mmol]
H ₂	1.4 mL	0.000125
NH ₃	0.945 mg/L	0.000525
HNO ₂	レンジ外	レンジ外

実際に流れた電子の物質量[mmol]	2.8
使用された電子の物質量の合計[mmol]	2.718
誤差[mmol]	0.082

陰極側で発生した物質	発生量	使用された電子の物質量[mmol]
H ₂	11 mL	0.982
NH ₃	41.1 mg/L	1.728
HNO ₂	0.786 mg/L	0.008

実際に流れた電子の物質量[mmol]	0.0028
使用された電子の物質量の合計[mmol]	0.00065
誤差[mmol]	0.00215

陰極側で発生した物質	発生量	使用された電子の物質量[mmol]
H ₂	16.4 mL	1.464
NH ₃	9.9 mg/L	0.396
HNO ₂	0.5356 mg/L	0.00536

実際に流れた電子の物質量[mmol]	1.92
使用された電子の物質量の合計[mmol]	1.86536
誤差[mmol]	0.0546

陰極側で発生した物質	発生量	使用された電子の物質量[mmol]
H ₂	54.8 mL	4.892
NH ₃	21.58 mg/L	0.863
HNO ₂	1.9 mg/L	0.019

実際に流れた電子の物質量[mmol]	5.708
使用された電子の物質量の合計[mmol]	5.774
誤差[mmol]	-0.0668

【考察】

陰極側で発生した気体の量が少なかった要因として、仮説通り硝酸イオンの還元により発生した水素が硝酸イオンと反応し、アンモニアと亜硝酸が発生していた。アンモニアの水に溶解しやすいという性質から発生したアンモニアが溶液中に溶解込み、陰極側の発生量が理論値とずれた値になったと考えられる。また新品や磨いた炭素棒を使用した際の誤差が微量だったことから、炭素棒が劣化すると誤差が大きくなり、定量が難しくなると考えられる。

【実験 3】

陽極での炭素某の酸化の測定

【仮説 3】

考察 1 より電極で用いた炭素棒が酸化されて、以下の反応により酸素以外に一酸化炭素と二酸化炭素が発生していると考えた。

電子の物質量 X mol

$$\left\{ \begin{array}{ll} 2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{e}^- & \text{O}_2 \times 4\text{mol} \\ \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- & \text{CO} \times 2\text{mol} \\ \text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- & \text{CO}_2 \times 4\text{mol} \end{array} \right\} \quad \text{電子の物質量}$$

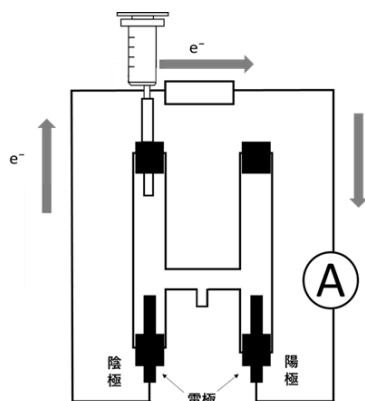
【方法3】

陽極側で発生した気体をシリンジに捕集した。次に、捕集した気体を ARUMINIUMU-BAG-AKK-11 に入れ、ポータブルガスモニターRX-8500 の測定可能な範囲内にするために窒素ガスを用いて希釈した。そして、希釈した気体を、ポータブルガスモニターRX-8500 を用いて発生した物質を測定した。最後に測定結果から発生したすべての気体が使った電子の物質量[mmol]を求め、実際に流れた電子の物質量との差を計算し、定量できたかを調べた。

発生した各物質の使用した電子の物質量は以下の式を使って求めた。

$$\text{各気体の発生した量[mmol]} = \frac{\text{陽極側で発生した気体の総量[mL]} \times \text{各気体の存在割合 [\%] }{22.4[\text{mL}/\text{mmol}]}$$

各気体の発生に使用された電子の量は、以下の計算を行い求めた。



- ・ 二酸化炭素の発生に使用された電子の量
二酸化炭素の発生した量[mmol] × 4 (e⁻)
- ・ 酸素の発生に使用された電子の量
酸素の発生した量[mmol] × 2 (e⁻)
- ・ 一酸化炭素の発生に使用された電子の量
一酸化炭素の発生した量[mmol] × 4 (e⁻)

【図1】陽極で発生した気体を調べる装置の模式図

【結果3】

『一回目（表Aの実験④）』

陽極側で発生した物質	発生量[mL]	使用された電子の物質量[mmol]
CO ₂	2.378	0.425
O ₂	0.271	0.048
CO	1.443	0.129

実際に流れた電子の物質量[mmol]	6.715
使用された電子の物質量の合計[mmol]	0.602
差[mmol]	6.113

『二回目（表Aの実験⑤）』

陽極側で発生した物質	発生量[mL]	使用された電子の物質量[mmol]
CO ₂	0.252	0.045
O ₂	0.05	0.023
CO	0.526	0.047

実際に流れた電子の物質量[mmol]	3.17
使用された電子の物質量の合計[mmol]	0.115
差[mmol]	3.055

『三回目（表Aの実験⑥）』

陽極側で発生した物質	発生量[mL]	使用された電子の物質量[mmol]
CO ₂	1.736	0.31
O ₂	0.056	0.01
CO	1.305	0.117

実際に流れた電子の物質量[mmol]	5.41
使用された電子の物質量の合計[mmol]	0.437
差[mmol]	4.973

『四回目（表 A の実験⑦）』

陽極側で発生した物質	発生量[mL]	使用された電子の物質質量[mmol]
CO ₂	1.3	0.232
O ₂	0.045	0.008
CO	0.06	0.154

実際に流れた電子の物質質量[mmol]	5.708
使用された電子の物質質量の合計[mmol]	0.394
差[mmol]	5.314

仮説通り二酸化炭素、酸素、一酸化炭素が陽極側で発生していることが分かった。
ただし、反応に使用された電子の物質質量に対して核物質の発生量の合計はかない少なかった。

【考察 3】

仮説通りの気体の発生を確認できた。しかし、各実験において使用された電子の物質質量の合計は実際に流れた電子の物質質量のほんのわずかな量しか特定できなかった。

つまり、実際に流れた電子の量に比べ気体の発生量が少なく、何の反応に使われているのか不明な電子が多く存在することになる。そこで、陽極側の電極が流れてきた電子をため込んでしまっているのではないかと考えた。

【追加実験】

考察 3 として電気分解で流れた電子の行方として炭素電極が電気二重層キャパシタとなっているのではないか、電気二重層キャパシタは通常活性炭などの多孔質炭素でつくられているが炭素棒電極でもイオンの吸脱着がおこり蓄電されていると考えた。そこで電気分解後の両極の電圧を測定したところ 3.1V の電圧を示した。また電流は短時間 1A ほど流れたがうまく測定できなかったが電極に蓄電されていることは確認できた。

【今後の課題】

陰極側は発生した物質をすべて定量することができた。しかし、陽極側では酸素以外に発生した気体を測定することは出来たが、何に使われたのか不明な電子が多く存在する。このことから、陽極側の電極が電気二重層キャパシタとして機能し、電極に流れてきた電子をイオンの吸着によってため込んでいるのではないかと想定したが蓄電量を正確に定量することはできていないため、これを調べる方法を考え、電気分解を行っているときに流れた電子の使われた反応を全て解明したい。また、これらの反応がなぜ硝酸水溶液では顕著におこり、他の溶液ではあまり起きないのか、硝酸イオンの性質や pH の影響との関連も考えていきたい。

【参考文献】

- ・数研出版 化学基礎
- ・数研出版 化学 改訂版
- ・実教出版 サイエンスビュー化学総合資料三訂版
- ・水の電気分解—水素発生メカニズム— 柴田茂雄
- ・硫酸水溶液における一酸化窒素、亜硝酸および硝酸の電気化学的挙動 片桐晃, 前田正宏, 山口考裕, 小久見善八, 竹原善一郎, 吉沢四郎
- ・簡単インドフェノール法の分析手順 荒川ら、2003 年、日本土壌肥料学会誌第 74 巻、第 5 号 (P657~P659)
- ・アンモニア水の電気分解 <http://mikecat.org/chem/chem111019b.pdf>
- ・水の電気分解の実験条件に関する再提案 谷川直也、森勇樹
- ・環境展望台 環境技術解説 電力貯蔵技術
<https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=100>