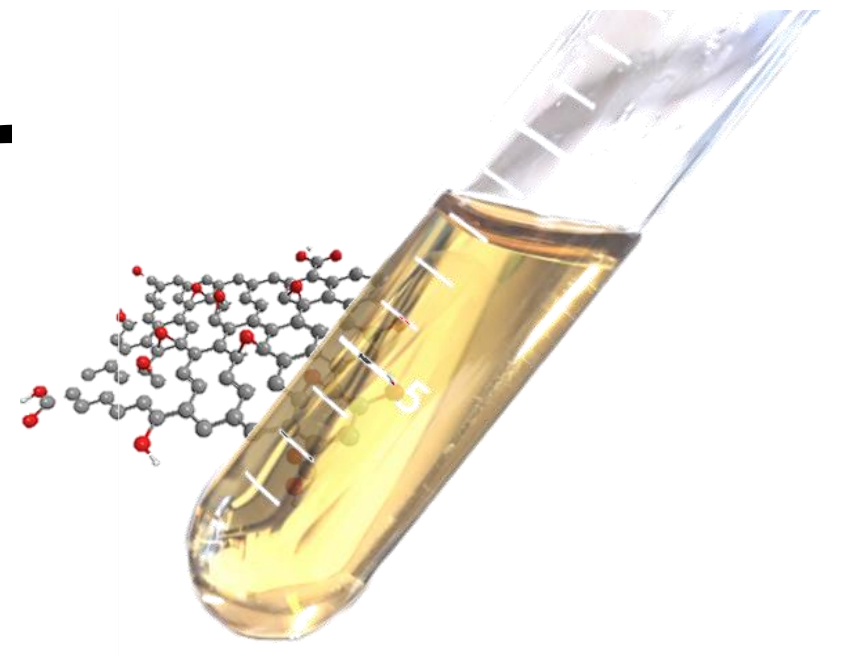


電気分解時の陽極の炭素棒の酸化によって起こる黄変について

－ 物質の同定と発生条件について －

大阪府立千里高等学校 理科研究部



研究概要

炭素棒を用いてクエン酸水溶液の電気分解を行った際に、溶液が黄色に変化する現象を発見した。

この現象について気体発生量の測定や、電極やpH、電圧等についての対照実験を行うことで変色が起こる条件を調べ、この現象の原因となる物質を探った。

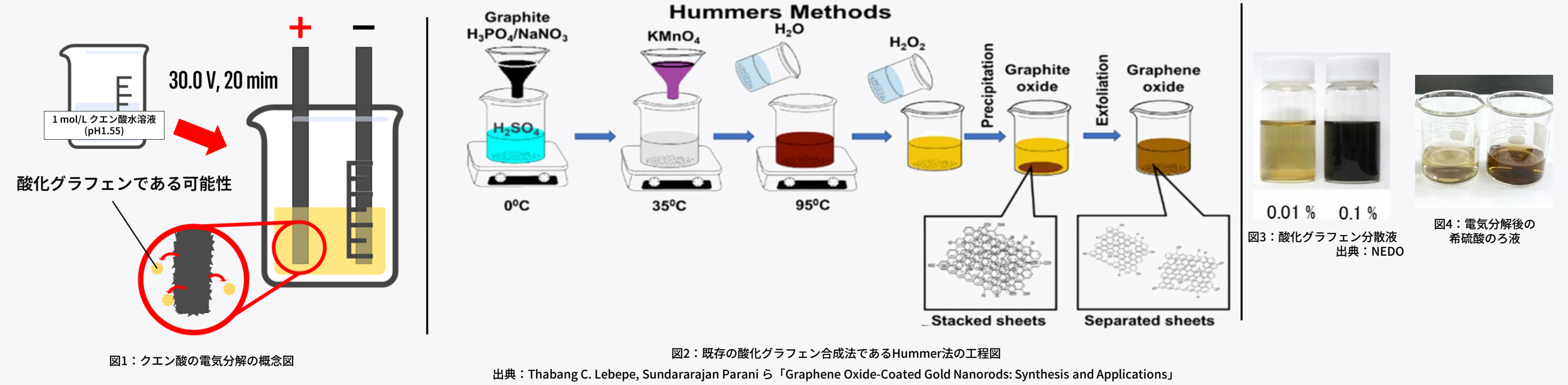
その結果、クエン酸と同程度のpHの電解液を炭素棒で電気分解した際に陽極から黄色物質の発生が起こることが分かり、変色は炭素棒が陽極で酸化されることによって発生した酸化グラフェンによるものであると予想した。現在は確実な物質の同定を行うとともに、この黄色物質を効率的に生成する方法を探り、酸化グラフェンの新たな合成法としての提案を目的として研究を続けている。

背景と目的

電気分解によってクエン酸水溶液が黄変する現象について書かれた文献を探したが見つからなかったため黄色の原因物質の特定を目的として研究を始めた。

後に、この物質が酸化グラフェンであると予想され、現在は確実な物質の同定を進めるとともにこの黄色物質を効率的に生成する方法を確立することを目的として研究を行っている。

酸化グラフェンは近年、次世代電池材料や、抗菌・抗ウイルス、コーティング、潤滑剤、水浄化用、触媒等の各種機能材料用途への展開が研究され、様々な用途での活用が期待されている¹⁾。現在、酸化グラフェンの合成には強力な酸化剤を用いて黒鉛を酸化させる方法が一般的に用いられる。クエン酸の電気分解によって生じた物質が酸化グラフェンであれば、将来的に非常に安全で安価な合成法としての利用が期待できると考えている。



実験1. 電極について対照実験

1.0 mol/Lのクエン酸水溶液を2つのビーカーにそれぞれ20.0 mL注ぎ、一方は炭素棒、もう一方は白金電極を用いて30.0 Vで20分間電気分解を行った。

結果
炭素棒を用いて電気分解を行った溶液のみ黄色に変化した。陽極の炭素棒の表面が剥がれ落ちたようにすり減っていた。

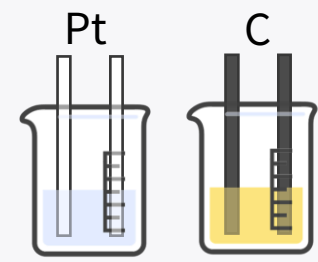


図5: 電気分解後の炭素棒 (右が陽極)

実験2. 気体発生量の測定

図のような電気分解装置を用いて30.0 Vで20分間1.0 mol/Lのクエン酸水溶液の電気分解を行い、生じた気体を電極別に採取した。電気分解後に集まった気体の体積を記録した。

結果
気体の体積は陰極 8.30 mL、陽極 0.72 mLで、体積比は陰極：陽極 = 11.5 : 1 となった。

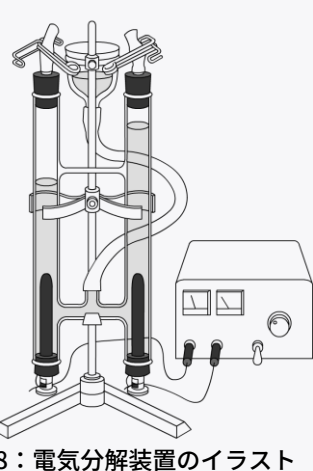


図6: 電気分解装置のイラスト 出典: 写真AC

実験3. 半透膜を用いた電気分解

透析に用いられるセロハンチューブを図のように使用して、陽極陰極間での粒子の移動を制限し、1.0 mol/L クエン酸水溶液の電気分解を行った。

結果
・陽極側の溶液のみ黄色に変化した。
・陽極側の溶液の底に炭素棒の破片が見られた。
・陽極側の溶液の濃度は黄色のままであった。

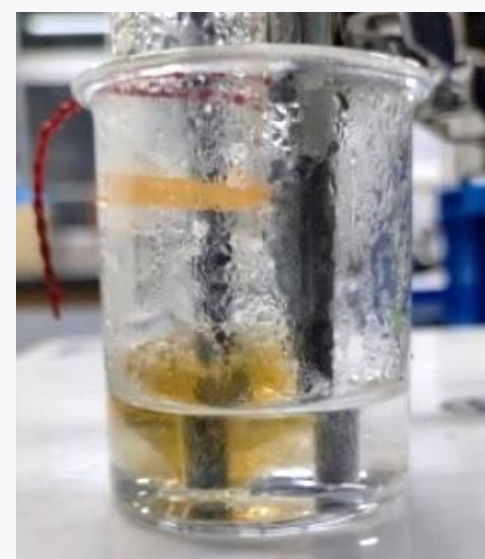
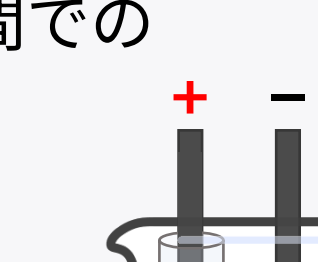


図6: 装置の模式図

図7: 電気分解の様子

考察1

カルボン酸の電気分解において、陽極で起こる反応としてコルベ電解が知られている (図11)²⁾。クエン酸はカルボン酸の一種なのでこの反応が進行している可能性があるが、この反応は白金電極でも十分に起こると考えられる。また、陽極のみ炭素棒及び溶液に変化が見られたので、黄変には陽極の炭素棒が関わっていると考えた。さらに、他の酸での結果から、黄変には電解質がクエン酸である必要は無いことが示唆された。

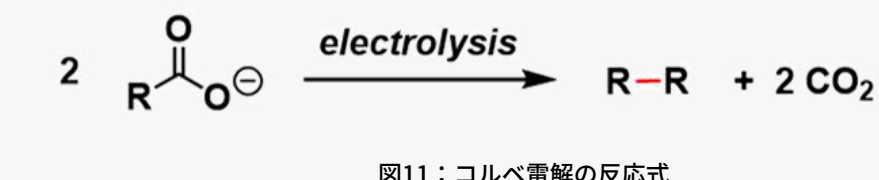


図11: コルベ電解の反応式

気体発生量について、クエン酸の電気分解において陰極で起こり得る反応は、電解液にH⁺以外の陽イオンが存在しないため2H⁺ + 2e⁻ → H₂のみであると考えられる。陽極においても水の電気分解の反応である2H₂O → O₂ + 2H⁺ + 2e⁻のみが起こった場合体積比は陰極：陽極で2:1になると考えられるが、実際は陰極と比べて極端に陽極で発生した気体が少なかった。そのため、陽極で*以外の反応が起こっていると考えられる。そのうちのひとつとしてコルベ電解による二酸化炭素の発生が考えられるが、コルベ電解の化学反応式2R-COO⁻ → 2CO₂ + R-R + 2e⁻ (図1)より、*と比較して同じ電気量で生じる気体の分子の数はコルベ電解ではむしろ増加することになる。また、水酸化ナトリウムの電気分解において陽極の気体発生量が少なくなることに興味をもち、報告されており、酸素分子が電極の炭素と少しずつ反応し、層間化合物を作っているためと予想する記述³⁾や、陽極で発生した酸素の80%が炭素棒と反応して二酸化炭素が生じ、水酸化ナトリウムと反応することで最終的に炭酸ナトリウムになることを示す記述⁴⁾が見られた。

以上から、クエン酸の電気分解においても陽極では水の酸化による酸素の発生に代わって炭素棒が何らかの形で酸化していると考えられる。グラファイトと酸素の層間化合物である酸化グラファイトが剥離したものである酸化グラフェンの分散液 (図3) は電解クエン酸と同じ色であったため、生じた黄色物質は酸化グラフェンであると予想した。

実験4. クエン酸以外の酸の電気分解

表1に示した酸に対してそれぞれ電気分解を行い、紫外可視分光光度計を用いて電気分解後の溶液をろ過した溶液の透過率のスペクトルを比較した。

結果
・強い酸ではクエン酸よりも陽極の炭素棒のすり減りが顕著に見られた
・強い酸のろ液はわずかに黄色を呈していた
・クエン酸よりも電離度の低い弱酸では色の変化が見られなかった

補足

酢酸の電気分解を行った炭素棒を水酸化ナトリウム水溶液に浸したところ、陽極側のもののみから黄色物質の溶出が見られた。このことから酢酸に関してもクエン酸や他の酸同様に黄色物質の発生がわずかに起こっている可能性が示唆される。

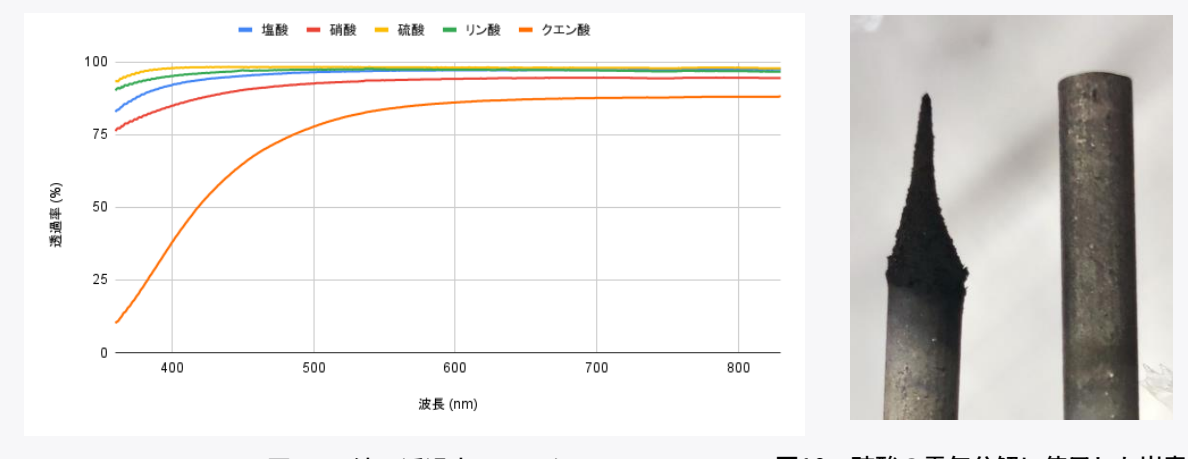


図9: ろ液の透過率のスペクトル



図10: 酢酸の電気分解に使用した炭素棒 (左が陽極)

実験5. pHについて対照実験

表計算ソフトを用いて任意の硫酸の濃度からpHを求めるシートを作成した。硫酸の酸解離定数pKa1=-5, pKa2=1.99としてpHを算出した。

適当な硫酸の濃度を代入して少しずつ調整することでpHを調節した水溶液を作成するために必要な濃度を求めた。得られた値は表2にまとめる。

中和滴定を行い正確な濃度を求めた希硫酸(0.105 mol/L)を希釈し、pHを調節した希硫酸をそれぞれ30 mL作成した。

炭素棒の先端を切断し、未使用の部分が溶液に接触するようにして、それぞれ30.0 Vで電気分解を行った。電気分解中に流れた電流値の測定を20秒ごとに行い、表計算ソフトを用いて記録と同時に電流量の計算を行い、それぞれ1000 Cに達した時点で電源装置を停止した。溶液をろ過し、得られたろ液を紫外可視分光光度計で吸光度のスペクトル測定を行った。

結果
pH1.55及び1.68付近において最も溶液の色が濃くなっており、それよりも高い場合と低い場合のいずれにおいても遠ざかるに連れて薄くなった。



図12: 1000 C電流値に達した後にろ過した溶液 左からpHの低い順に並べている



図13: 電気分解後の溶液をろ過した際のろ液を乾燥させたもの 左からpHの低い順に並べている

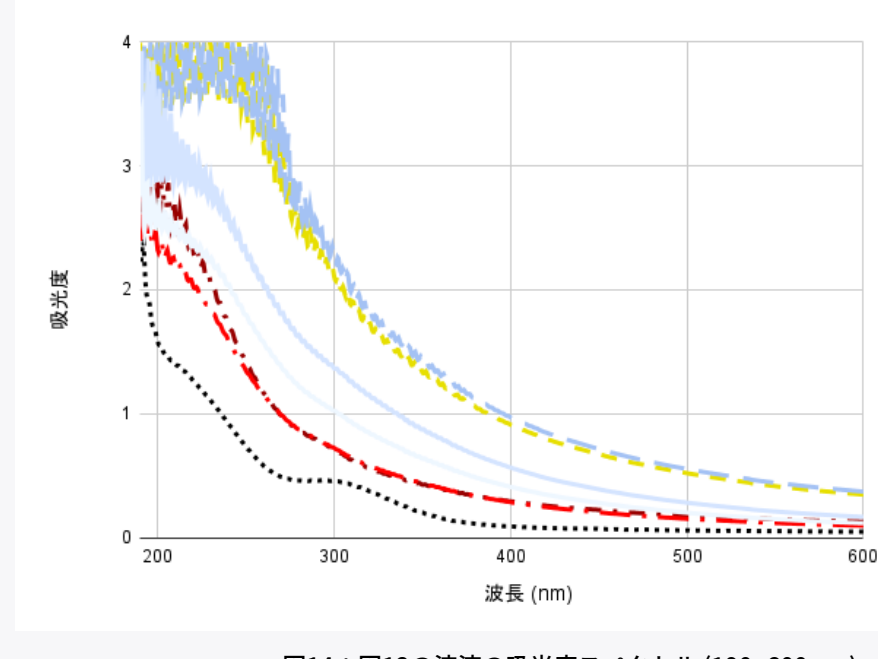


図14: 図12の溶液の吸光度スペクトル (190-600 nm)

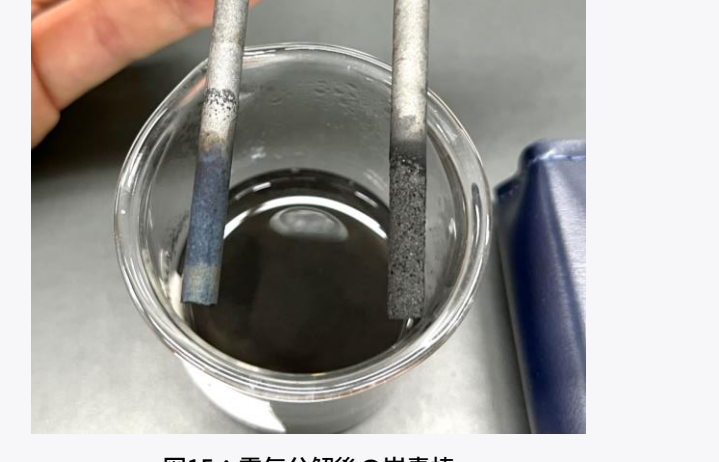


図15: 電気分解後の炭素棒 左が陽極

pH	濃度(mol/L)
1.050	0.067455
1.300	0.035500
1.425	0.025696
1.550	0.018589
1.675	0.013458
1.800	0.009743
2.050	0.005148

実験6. シュウ酸の電気分解

電解質による依存を考慮し、次の実験を行った。

表計算ソフトを用いてpH1.55に調整したシュウ酸水溶液を作成し、30 Vで電気分解を行った。また、2-4で電気分解を行ったシュウ酸水溶液のpHを計算し、右図にまとめた。

結果
pH1.55に調整したシュウ酸は、1.0 mol/Lのクエン酸及び希硫酸と同程度溶液の色の変化が起こった。

濃度(mol/L)	pH	電極のすり減り	色の変化
1.0	0.68	△	△
0.10	1.23	△	○
0.0406	1.55	△	◎

実験7. 電圧について対照実験

1.0 mol/Lのクエン酸水溶液を4つのビーカーにそれぞれ20 mL注ぎ、炭素棒を用いてそれぞれ異なる電圧(5.0, 10.0, 15.0, 20.0 V)の電源装置に接続した。

電流量が200 Cになった時点で通電を停止し、溶液の色を比較した。

結果
全ての電圧条件で溶液の色の変化が確認できた。それぞれの電圧間での色の違いを見た目では判別できなかった。

考察2

吸光度より、電流量に対して最も効率良く溶液の色の変化が起こる酸の強度はpH1.55から1.68の間にあると予想できる。クエン酸の酸解離定数を(pKa1, pKa2, pKa3)=(3.09, 4.75, 6.41)とすると1.0 mol/LでのpHは1.55となる。実験7,8の結果より、電流量を一定にした場合、5.0~20.0 Vの間において1.0 mol/Lのクエン酸では電圧に関係なく色の変化が起こることが読み取れるため、黄色物質の発生が電解質に依存しないと仮定した場合、クエン酸の電気分解によって色の変化が顕著に見られるのは、クエン酸水溶液のpHが黄色物質の発生が最も起こるpHとほぼ一致しているためであると考えた。

展望

・ラマン分光法による物質の同定

酸化グラフェンの同定には一般的にラマン分光法が用いられる。大阪大学の協力の下、既に何度か測定を行ったが、様々な要因により物質の特定に有効なデータを得ることができていない。今後は長時間電気分解した溶液に含まれる物質を常温で乾燥させたものや、ろ紙に残った炭素棒の破片や使用した炭素棒の分析を行い、それぞれに酸化グラフェンが含まれているか検証する。

まとめ

- ・黄色物質は炭素棒に由来するものと考えられる。
- ・同じ電流量で比較した場合、黄色物質の発生量は電解質のpHによって変化すると考えられる。
- ・1.0 mol/Lのクエン酸の電気分解によって明確に色の変化が見られるのは黄色物質が最も効率よく発生するpHに近いからであると考えられる。
- ・黄色物質の特定には至らなかったが、溶液の色などから炭素棒と酸素の層間化合物が剥離して生じた酸化グラフェンと予想される。

4. 参考文献

- 1) 日本触媒, "酸化グラフェン | 製品情報". <https://www.shokubai.co.jp/ja/products/detail/grapheneoxide/>, (最終閲覧日2023/09/04)
- 2) Chem-Station, "コルベ電解反応". 2011. <https://www.chem-station.com/odos/2011/05/kolbe-electrolysis.html>, (最終閲覧日2023/09/04)
- 3) 谷川 直也・森 勇樹, 水の電気分解の実験条件の再提案. <http://www.shotoku.ac.jp/data/facilities/library/publication/kyoiku54-6.pdf>
- 4) 星野英典, 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, 1986, Vol.35, pp.754-757
- 5) 田谷 友里恵, 千葉 彩乃, 陽極に炭素棒を使用した水の電気分解. <http://hokkaido.csj.jp/prize/25syoureisyoyou/asahikawa.pdf>
- 6) 白川英樹, 山邊時雄, 合成金属: ボリアセチレンからグラファイトまで. 化学同人, 1980年, 化学増刊87
- 7) Thabang C. Lebepe, Sundararajan Parani 等, Graphene Oxide-Coated Gold Nanorods: Synthesis and Applications. https://www.researchgate.net/publication/344936963_Graphene_Oxide-Coated_Gold_Nanorods_Synthesis_and_Applications
- 8) William S. Hummers Jr. and Richard E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>