

銅板表面における酸化皮膜の分析

北海道旭川東高等学校 化学部 2年

浅野弘靖 森裕汰 坂口梨菜 木澤真由



1. はじめに

本校では、電池や腐食において重要な反応である酸素還元反応について NaCl 溶液に銅板と亜鉛板を入れた NaCl 型ボルタ電池を利用して調べてきた。昨年までの研究から、私達は銅板上にある酸化皮膜が酸素還元反応における触媒の働きをするという仮説をたてた¹⁾。今年度は、その反応を更に詳しく調べ、信憑性を確かめる為に、電気化学測定で用いられているボルタンメトリーという測定法を行った

2. 実験方法

温度は恒温槽を用いて 30℃ に管理し、溶液には 5% NaCl を使った。基準電極には Ag-AgCl 参照電極を使い、飽和 KCl に入れた。対極には十分な面積の白金板 (1 cm²) を使った。調べる銅板は厚さ 0.1mm、純度 99.96% 以上の無酸素銅 (JST C1020) を使った。電極は三境界面にマニキュアを塗り、水溶液中での面積が 1 cm² (両面で 2 cm²) になるようにした。塩橋には飽和 KCl で作った寒天を用いた。これらの条件で自然電位から 30mV ずつ電位を変化させ 1 分後の電流を計測した。

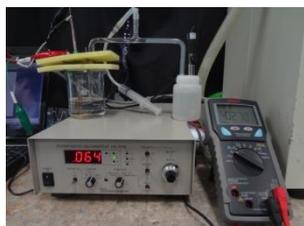


図1 実験装置の写真

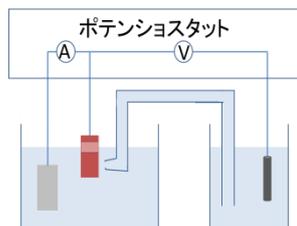


図2 実験装置の模式図

実験1 基準データの測定

600 番の耐水研磨紙で水中研磨した銅板を用いて実験した。

実験2 溶存酸素量による反応の変化

煮沸後に 2~3 分ほど窒素を吹き込むことによって反応物であると思われる酸素を減少させ、実験した。

実験3 磨いてからの放置時間による違い

昨年と同じように銅板を 120 番のやすりを使って空气中で磨き、1 時間と 1 日放置してから実験を行った。また、塩酸で表面の酸化皮膜を除去した銅板でも測定を行った。

実験4 陽極酸化

0.5×0.5cm の小さな銅板を陰極にして 0.5V で 30 分電気分解した。その後その電極を用いて測定した。

実験5 酸化物種の違いによる反応の変化

銅板をバーナーで焼いて表面を黒くなるまで焼いたもの、180℃ で 7 分間焼いたものを使って実験し、データを比較した。今回も実験 4 と同様、酸化皮膜による影響の検証である。

実験6 自然電極電位の測定

実験 4 の陽極酸化した電極で自然電極電位の時間変化を測定した。

実験7 酸化皮膜の厚さの計算

塩酸で処理したものとの電流の差から電流量を考え、Cu₂O (密度 6.04g/cm³) の厚さを計算した。

3. 実験結果、考察

実験1 基準データの測定

結果は図 3 のようになった。この実験では $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ の反応が起こると考えている。-390mV あたりまでは電圧が上がるにつれ、電流も上がっているが、その後電流の変化は止まり、グラフは平坦になっている。これは -390mV までは、反応の速度が電圧によって決まっていたことに対して、-390mV を超えた辺りからは酸素の供給が追いつかず、酸素の拡散速度によって電流が決められているからである。これは拡散律速と呼ばれる。-1110mV を超えた辺りから電流が再び上昇し始めるのは、溶媒である水の電気分解が始まったからである²⁾。

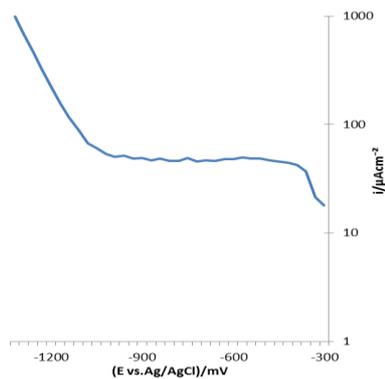


図3 銅板のボルタモグラム

実験2 溶存酸素量による反応の変化

溶液内の反応が本当に酸素をつかう反応であるかを調べるためにこの実験を行った。結果は図4のようになった。このデータは実験1に比べて電流が大きく低下していることがわかる。このことからこの反応は酸素を使う反応であることが確かめられた。

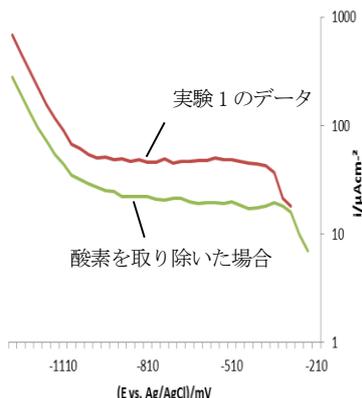


図4 溶液中の酸素を減少させた場合

実験3 磨いてからの放置時間による違い

塩酸で処理したもの、磨いてから1時間おいたものを用いた場合は実験1の基準データのようになった。このことからこれらには酸化皮膜はほとんどないと考えられる。1日おいたものは-420mVと-1020mVあたりにピークが表れる。このピークは酸化物などが還元されているため生じると考えた。また、塩酸のデータは途中で傾きが変化していることが見て取れる。文献を調べたところ酸素還元反応には、 $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ 、 $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ があることが書かれていた³⁾。データに見られる傾きの変化は酸素還元反応が2段階反応であることを示しているかもしれない。図6(a)からわかるように1日おいた銅板を使用した実験は結果にばらつきが見られた。また、図6(b)ではピークは生じな

かった。これは気象条件が異なるため、酸化の度合いが日によって異なるためではないかと考えている。その証拠に図6(b)のように同じ日に行った実験同士では形の変化はない。

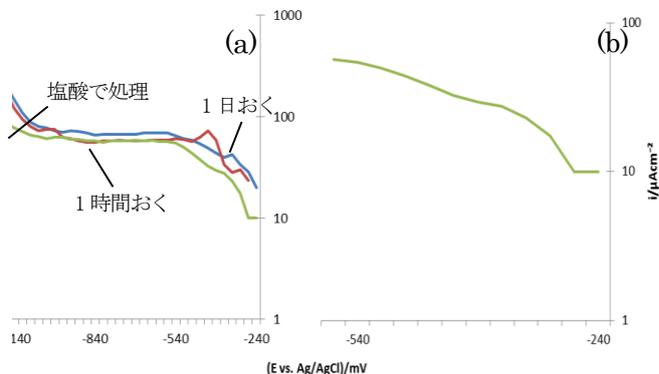


図5 電極状態による変化

(a) それぞれの比較 (b) 塩酸で処理した場合のデータの拡大

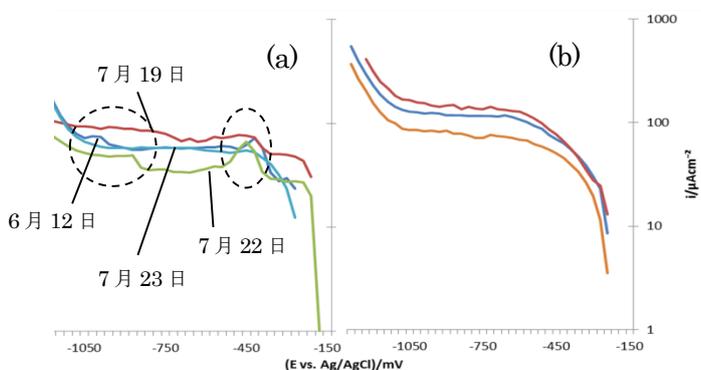


図6 磨いて1日のおいた電極の測定結果

(a) 日ごとによる違い (b) 同じ日に行ったデータ (8月2日)

実験4 陽極酸化

1日おいた銅板のデータにピークがあらわれるのが酸化皮膜の影響であることを確かめるためこの実験を行った。結果は図7のように、陽極酸化し人工的に酸化皮膜をつかった電極を用いた結果、1日おいたものと極めて近いデータが得られた。よって、ピークは酸化被膜によるものであることが確かめられた。

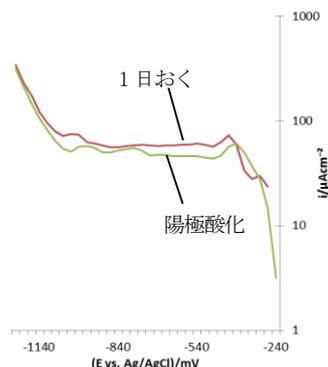


図7 酸化皮膜付着時のグラフ

実験5 酸化物種の違いによる反応の変化

銅板表面の酸化皮膜がどの酸化物であるかを特定するため、この実験を行った。バーナーで焼いた場合は黒いCuOが形成され、180°Cで行った場合は赤茶色のCu₂Oが形成される⁴⁾。結果は図8のように、Cu₂Oの場合と1日おいた銅板のピークの位置が一致した。このことから表面に形成されていた酸化皮膜はCu₂Oである事が確かめられた。-420mVあたりのピークはCu₂Oの還元である。Cu₂Oの反応後にある-1020mVあたりのピークはCuOともわずかにずれているので、それら以外に表面に付着しているその他の皮膜だと私たちは考えている。

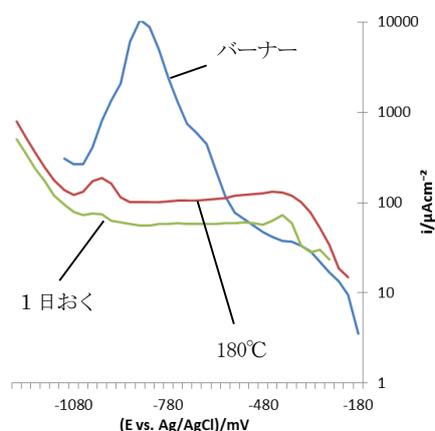


図8 酸化物種の違いによるデータの変化

実験6 自然電極電位の測定

酸化皮膜が還元されることによって減少すれば、自然電位が変化するはずであると考え、この測定を行った。結果は図9のようになった。陽極酸化した銅板の電位は放電にともないどんどん減少していく。このことから酸化皮膜は還元されていることが確かめられた。

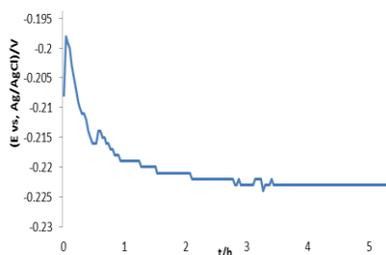


図9 自然電極電位の時間変化

実験7 酸化皮膜の厚さの計算

酸化皮膜の厚さは、1日おいたものは10.6nm、陽極酸化したものは8.53nm、180°Cで焼いたものは93.6nmという計算結果になった。計算で導き出された酸化皮膜の厚さは、一般的に言われている10nmに近い値である。また、昨年行ったNaCl

型ボルタ電池の放電において、Cu₂Oの酸化皮膜の還元がどのくらいの時間続くのか計算した。Cu₂Oの酸化皮膜の厚さを10.6nmとして計算すると1.5mAの電流が22分流れることになる。従って放電させた時、酸化皮膜の影響は長くても数十分で無くなる。しかし、昨年行った電流の測定では電流は高いまま推移していた。このことから、Cu₂O以外にも電流に関係する変化がある可能性がある。

4. まとめ

銅板上に作られる酸化皮膜はCu₂Oであり、やすりで磨いても1日で10nmほど形成される。この酸化皮膜は触媒ではなく、それ自身が還元されることによって反応時の電流が増える。反応初期には、酸素が還元される反応と同時に、酸化皮膜が直接還元されていることがわかった。今後も、銅板上での反応についてより詳しく調べてみたいと思っている。

5. 謝辞

今回の研究は、化学部のみなさんの協力や、顧問である富田先生、実験方法について教えてくださった北海道大学大学院工学研究院准教授の坂入先生のご指導のおかげで、ここまでまとめることができました。また、国立研究開発法人科学技術振興機構の中高生の科学部活動振興プログラムの助成により、実験に使う器具などを購入させていただきました。ご協力くださった皆様、本当にありがとうございました。

6. 受賞にあたって

今回このような名誉な賞を頂けたことを大変うれしく思います。研究を行うにあたっての大きな励みとなりました。全国高等学校総合文化祭への推薦に選ばれたこともあり、今後もより深く研究を掘り下げ、良い発表ができるように努力していきます。このたびは本当にありがとうございました。

7. 参考文献

- (1) 第53回全道高等学校理科研究発表大会(2014) 塩化ナトリウム型ボルタ電池の正極反応(第3報)～銅板上の酸素還元メカニズム～
- (2) 渡部正編著 基礎化学コース電気化学 丸善出版
- (3) Carl H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich: Electrochemistry 2nd Edition, WILEY-VCH, p. 346
- (4) 大阪と科学教育 24,33-38 大阪府教育センター (2010)、金属酸化の化学反応について -正確な定量実験を求めて-