

スポットライト

～第9回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

水溶液中でハロゲン化物イオンがアルミニウムに及ぼす影響について

福岡県立福岡高等学校

中島光和大 甲斐隆之介 金 一豪
松隈旬祐 水野太陽

1. 緒 言

Al を 1.0 mol/L, 0.1 mol/L, 0.01 mol/L の希塩酸, 希硫酸, CuCl_2 aq, CuSO_4 aq に入れた際に, Cl^- を含む水溶液中で特に気体が多く発生しました⁽¹⁾. そこで, Cl^- に限らず, ハロゲン化物イオン(以下 X^- とします)が Al の腐食に及ぼす影響を調べることを本研究の目的としました. X^- として F^- , Cl^- , Br^- を用いました.

2. 実験方法

Al 板(純度 99 mass%)を 0.02 mol/L の希硫酸と反応させる実験を試みましたが, ほぼ反応せず, 気体発生が確認できるまでに時間がかかりました. そのため濃度を上げ, 6.0 mol/L の希硫酸に X^- を添加して, Al との反応を調べました.

5.0 mm×5.0 mm×0.5 mm に切った Al 板を20枚ずつシリンジ①(図 1, 2)に入れ, それぞれ異なる種類の溶液 5.0 mL をシリンジ②(図 1)から注入し, シリンジ①内で発生した気体の体積を 3 分ごとに記録し, 気体発生量がシリンジ①の容量を超えるか, 60 分間経過するまで実験を行いました. 以下の実験 1～実験 4 を行いました. 発生気体の体積は, シリンジ①の最小目盛りの 1/10 である, 0.1 mL 間隔で読み取りました.

〔実験 1〕 Cl^- , Br^- が Al と硫酸の反応に及ぼす影響について

Cl^- , Br^- が Al と硫酸の反応に影響するのか調べました. 溶液として, 3.0 mol/L, 1.0 mol/L, 0.50 mol/L, 0.1 mol/L の NaCl aq, 3.0 mol/L の NaBr aq および蒸留水と, 6.0 mol/L の硫酸をそれぞれ等量ずつ混合したものを用いました.

〔実験 2〕 F^- が Al と硫酸の反応に及ぼす影響について

F^- が Al と硫酸の反応に影響するのか調べました. 溶液として, 6.0 mol/L の硫酸 10 mL に NaF, NaCl 0.010 mol

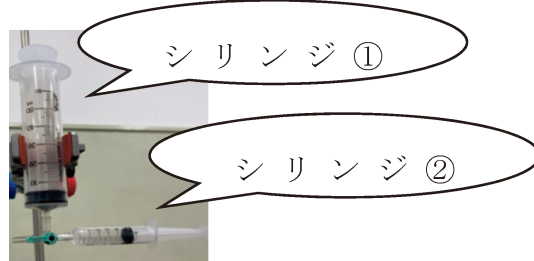


図 1 シリンジを組み合わせた反応装置全体の外観図. (オンラインカラー)

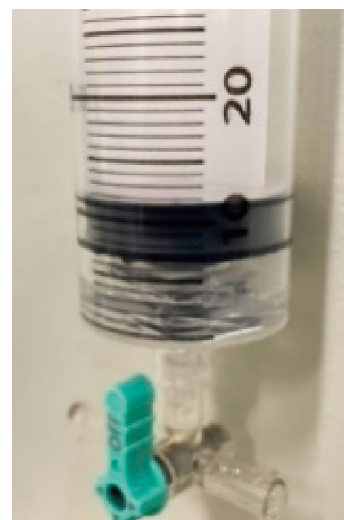


図 2 シリンジ①拡大図. (オンラインカラー)

をそれぞれ溶かし, 蒸留水を加えて 20 mL にして, ハロゲン化合物の濃度を 0.50 mol/L にした混合溶液を用いました.

〔実験 3〕 X^- と Al の酸化被膜の関係について

X^- が Al の酸化被膜に影響を与えるのか調べました. Al 板をシリンジに入れる前に濃硝酸に 15 分間あるいは 24 時間浸し, Al の表面に酸化被膜を生じさせました. 溶液として, 3.0 mol/L の NaCl aq, NaBr aq および蒸留水と, 6.0 mol/L の硫酸をそれぞれ等量ずつ混合したものを用いました.

〔実験 4〕 塩基性溶液下での X^- の影響について

Al は両性金属なので, X^- の影響が塩基性溶液で見られるのか調べました. 溶液として, 3.0 mol/L の NaCl aq, NaBr aq および蒸留水と, 1.0 mol/L の NaOH aq, Na_2CO_3 aq をそれぞれ等量ずつ混合したものを用いました.

3. 実験結果と考察

〔実験 1〕

実験 1 の結果を図 3 に示します. 図 3 において, 横軸は時間, 縦軸は発生気体の体積を表します. 以下, 全てのグラフにおいて同様です. まず, 3.0 mol/L の NaCl aq と NaBr aq を比べると, グラフの傾きから, Cl^- が Br^- よりも各反

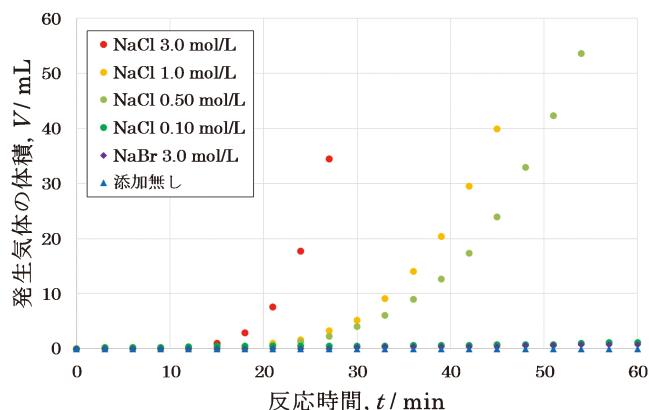


図3 NaCl, NaBr 添加に伴う発生気体の体積変化. (オンラインカラー)

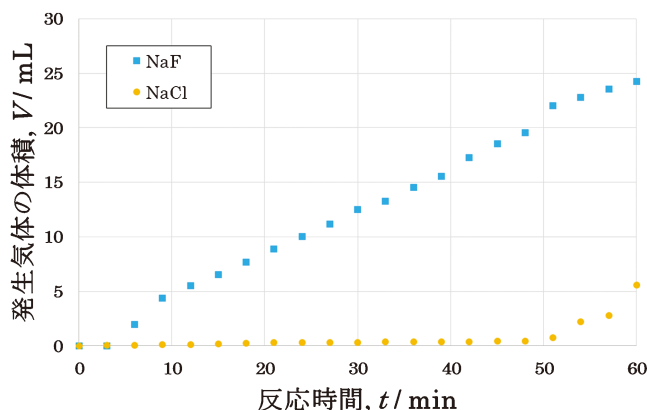


図4 NaF, NaCl 添加に伴う発生気体の体積変化. (オンラインカラー)

応時間における気体発生量が多いことが読み取れ、Alの腐食反応に及ぼす影響が大きいと考えられます。次に、 Cl^- の濃度の異なるNaCl aqに対するグラフから、水溶液中の Cl^- の濃度が高いほど各反応時間における気体発生量が多いことが読み取れ、 Cl^- の濃度が高いほどAlの腐食反応に及ぼす影響は大きくなると考えられます。また、 Cl^- を添加した溶液はいずれも時間が経過するとグラフの傾きが大きくなったことから、反応速度が速くなっていることが分かり、これはAl板の表面が孔食し、表面積が増加したためと考えます。また、判断材料の一つとして、液温を計測しようと考えましたが、今回の装置では計測が難しかったため、今後装置を改良して計測したいと考えます。

〔実験2〕

実験2の結果を図4に示します。発生気体の体積は、 F^- を添加した溶液が Cl^- を添加した溶液より大きくなったため、 Cl^- より F^- の方がAlの腐食反応に及ぼす影響は大きいと考えます。

〔実験3〕

実験3の結果を図5に示します。 Cl^- 、 Br^- を加えていない場合は、濃硝酸に浸した時間に関わらず気体発生が確認されなかったため、表示していません。 Cl^- を添加した場合は、濃硝酸に浸した時間が長いほど気体発生開始までの時間が遅くなりました。濃硝酸に浸した時間が長くなるほど酸化被膜は厚くなると考えられるので、 Cl^- による影響は酸化被膜の厚さに関係すると考えます。また、 Br^- に関してはAl板の処理の有無による影響の違いは見られませんでした。

Alと酸が直接反応する場合の反応式は以下の式(1)の通りです。Al表面では式(2)に示す反応で生成した酸化被膜が X^- により腐食され、むき出しになった下地のAlでは式(1)の反応を起こすと考えます。Alおよび濃硝酸が酸化還元反応を起こす際の半反応式を組み合わせると式(2)を推定しました。

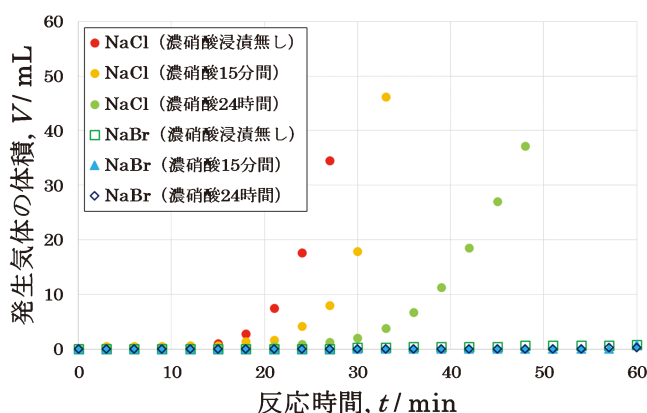
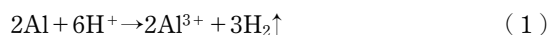
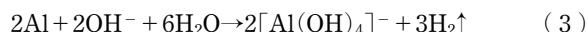


図5 NaCl, NaBr 添加に伴う発生気体の体積変化に及ぼすAl板の濃硝酸浸漬時間の影響. (オンラインカラー)

〔実験4〕

実験4の結果を図6、7に示します。Alと塩基が直接反応する場合の化学反応式は以下の通りです。



塩基性溶液下では、 Cl^- 、 Br^- を加えていない場合も、計測開始直後から気体が発生し始めました。3.0 mol/Lの Cl^- の影響下にある H^+ と比べると、塩基性溶液下では、 X^- の添加の有無に関わらず、反応開始時刻は早くなり、気体発生量がシリンジ①の容量を超えるまでの時間は長くなることが分かりました。

NaOH aqと Na_2CO_3 aqのグラフを比較すると、NaOH aqの方が各反応時間における気体発生量が多く、反応が速くなっています。図7のグラフは、気体発生量が2 mL以下と少なくデータのバラつきが大きかったです。

また、図6、図7を見ると、 Cl^- 、 Br^- を加えた場合でも各反応時間における気体発生量に大きな違いがなかったため、塩基性溶液下では X^- の種類(Cl^- 、 Br^-)がAlの腐食反応に影響しないと考えます。この原因については今後解明したいと考えます。

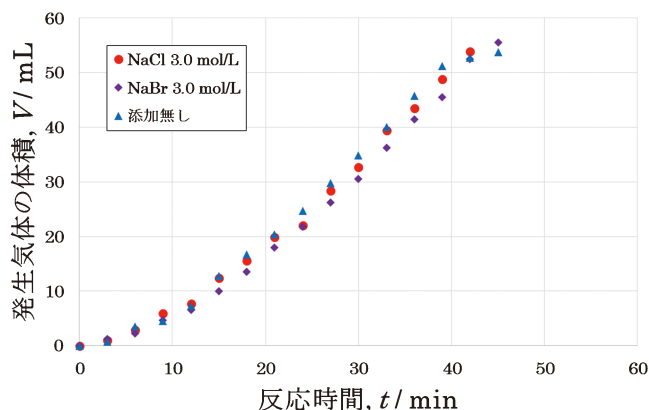


図6 NaOH aq 下での NaCl, NaBr 添加に伴う発生気体の体積変化。(オンラインカラー)

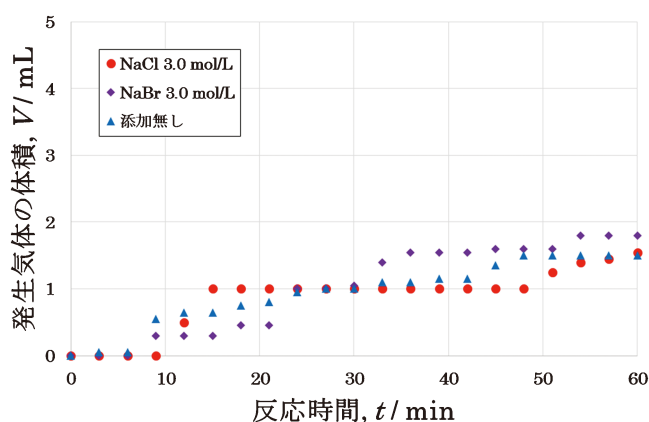


図7 Na₂CO₃ aq 下での NaCl, NaBr 添加に伴う発生気体の体積変化。(オンラインカラー)

4. まとめと展望

酸性溶液下での Al の腐食に，図 4 から F^- , Cl^- の順に，図 3 から Cl^- , Br^- の順に各反応時間における気体発生量が多くなる，すなわち F^- , Cl^- , Br^- の順に気体発生に及ぼす影響が大きくなることが分かり， X^- は F^- , Cl^- , Br^- の順に Al の腐食反応に強く影響することが分かりました． X^- を添加した酸性溶液下での Al の腐食反応では， Cl^- の影響は Al の酸化被膜の厚さが厚くなるほど反応開始時刻が遅くなると考えます．また，塩基性溶液下では， X^- は Al の腐食反応に影響を与えないと考えます．

Al は，現在私たちの暮らしの中において様々な場面で使用されています．Al の腐食について調べたことが，Al を腐食させず長持ちさせるような研究の一助となれば幸いです．

今後は，Al 合金や他の金属の腐食を調べ，耐食性強い金属の特徴や性質を調べたいです．また，Al と同じ両性金属である Zn についても調べたいと考えています．更に，Al の酸化被膜と X^- との反応機構を解明したいとも考えています．

今回の発表では，結果のまとめ方や，結果を踏まえて考察する際の視点に関して，多くのアドバイスを頂きました．これらのアドバイスは後輩にも共有し，これからの福岡高校化学部の研究をよりよいものとしていきたいと考えています．

文 献

- (1) ト部吉庸：東京書籍株式会社主催 2019実践化学教育研究会 in 福岡，アルミニウムと酸との反応について，2019年2月17日．

(2023年7月5日受理)[doi:10.2320/materia.62.744]

(連絡先 〒812-0043 福岡市博多区堅粕 1-29-1)