

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 環境學科

佳作

052601

霍夫曼的綠色奇航-電解探究與環境上的應用

學校名稱：臺中市立大甲高級中學

作者： 高二 黃可妮 高二 吳枳儂 高二 蔡月娟	指導老師： 廖旭茂
---	------------------

關鍵詞：電解(Electrolysis)、
重金屬的清除(Removal of heavy metal)、
氧化還原(Redox)

摘要

「減量是王道」—利用雷射切割機、壓克力板、螺絲、針筒等器材，設計並製作微型電解水器，除完成各種電解質測試外，並探究電解變因，精確量測法拉第常數。「回收是責任」—善用電解原理，探究銅離子的回收率成因；最後回收科展實驗的所有廢液，減低科展實驗對環境的衝擊。

最耐腐蝕的電極實驗發現，黑化處理的鎳鈦合金電極電解 NaOH 溶液時，其氫氧體積比最接近理論值 2.02，SEM 圖亦顯示其材質抗腐蝕能力強。回收率的探究發現通入的電流強度越高、越酸或添加螯合劑，會造成回收率下滑。

利用電解法可完全清除實驗廢液中的銅離子，免去強鹼的使用；整個回收過程約損耗 216 瓦·小時，折合 0.216 度電。

壹、研究動機

很多習以為常的事，卻是不平常。在上探索化學電解課程時，老師拿出了霍夫曼的電解器讓我們大開眼界，貴鬆鬆的價格更是讓大家瞠目結舌；電解過程中陰陽極產生的氫氣氧氣體積比並非 2 比 1，關於這個奇特的結果，興起了改造電解器的念頭，並探究電解反應的過程。

在老師的指導下，從畫設計圖開始，再應用雷射切割技術，製作完成的壓克力製的電解槽具易組裝，耐摔、方便攜帶的優勢；陰陽兩電極固著於塑膠螺絲上，電極可旋入電解槽底部螺孔，方便自由拆卸、更換；不受限於傳統電極固定性結構，可提供進行電解的變因探究。

因應綠色化學減量、減廢的風潮興起，本研究亦將電化學電解¹應用於水中重金屬離子的清除探索，並計畫完全將實驗的重金屬廢液完全清除，落實實驗減量、減廢，實踐環境友善與綠色永續的目標。下圖為兩款傳統的電解水器。

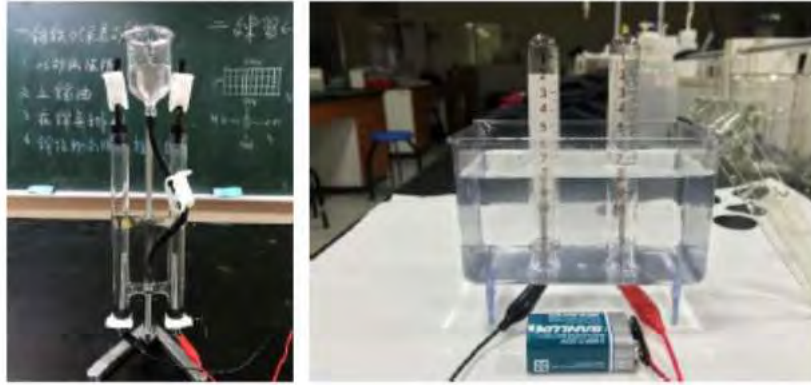


圖 1：霍夫曼電解水裝置

貳、研究目的

- 一、改良霍夫曼電解水器，重新設計可攜式的微型電解水裝置。
- 二、運用新型的微型電解器，探究石墨電極電解在 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，在不同電壓下，陰陽極的產物的生成速率與體積比。
- 三、取代陽極石墨電極，找尋最耐腐蝕的陽極，探究鉛筆、碳纖維、黃銅、不鏽鋼、純鈦、記憶合金等不同電極，在定電壓下，陰陽極產物的體積比。
- 四、探究碳纖維-記憶合金電極在不同電解質濃度、電極距離、電壓等條件下，產物的生成速率與體積比。
- 五、利用電解法陰陽極產物的變化，測量法拉第常數。
- 六、運用電化學法回收水中的重金屬，並使用分光光度法探討定電流下，不同時間銅離子的回收率。
- 七、回收各式碳鋅電池石墨電極，探究銅離子回收率與電極直徑大小的關係。
- 八、探討不同酸鹼下、螯合劑、電流強度下銅離子回收率的變化。
- 九、利用電化學法回收此次科展實驗所製造的銅廢液。

參、研究設備及器材

- 一、實驗器材：掃描式電子顯微鏡(OXFORD Instrutment, x-act)功率 80 W 的雷射切割機、透明壓克力板 60 cm × 40 cm，厚度 8 mm、鑽孔機 1 台、雙面矽膠帶、2.5 毫升塑膠針筒、塑膠三通閥、電源供應器、鱷魚夾線、電極（包括石墨棒、碳纖維、鉛筆碳、鎳鈦合金棒(Ni:Ti=1:1)、不鏽鋼棒、純鈦棒、銅棒以及黃銅棒， Φ 2.0 mm，長 6 mm）、分光光度計(Vernier)、1~4 碳鋅乾電池、50 毫升燒杯、PP 塑膠板等。
- 二、藥品：氫氧化鈉(NaOH)、硫酸鈉(Na_2SO_4)、硫酸銅(CuSO_4)、乙二胺四醋酸二鈉(EDTA-2Na)。有關 EDTA 的結構式如下圖所示：

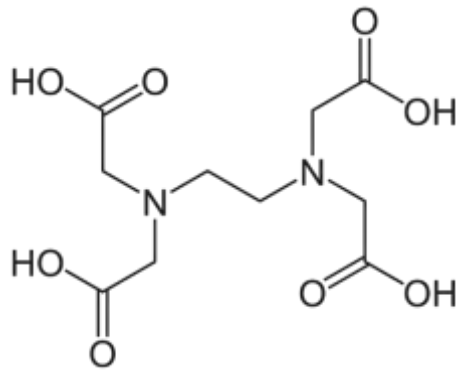


圖 2：EDTA 的結構圖

肆、研究方法及過程

一、霍夫曼電解水器的設計與製作

1. 設計流程：概念發想→設計草圖→數位繪圖→雷射切割→可拆卸螺絲電極製作→氣體收集裝置固定桿製作→組合
2. 數位繪圖：依據草圖，在 IA 繪圖軟體繪製個元件圖。下圖為設計圖。

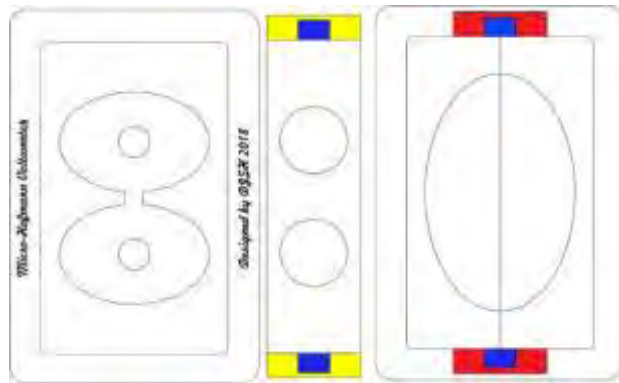


圖 3：圖左為底座，圖中為針筒支撐桿，圖右為底座支撐腳與底座上框

3. 雷射切割：接著取一塊大小為 60 cm × 40 cm，厚度為 8 mm 的透明壓克力板，放置雷射切割機平台，進行雷射加工。下圖為雷切機切割的過程。

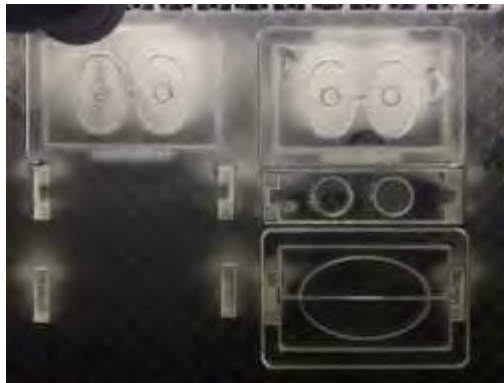


圖 4：雷射光切割過程圖

4. 底座攻牙：在預先雷切的中心孔位（直徑 5 mm）緩慢地攻出一個直徑 6 mm，深 8 mm 的螺牙；切換鑽頭轉向開關，拉起支撐架把手，完成攻牙程序。下圖為攻牙的過程。



圖 5：圖左為攻牙電鑽與支撐架，圖右為螺絲攻牙過程

5. 拆卸電極製作：取塑膠螺絲，電鑽夾持一支 2.0 mm 鑽頭，在塑膠螺絲的一字溝槽中央鑽出一個圓孔。取出螺絲，螺絲一字溝圓頭朝下放置在木板上，以鐵鎚輕輕敲打電極，隨後將電極貫穿螺絲約 1 公分。下圖為拆卸電極製作的過程。



圖 6：圖左螺絲鑽孔，圖中為螺絲安裝貫穿電極

6. 電解槽組裝：取寬度 5 mm 的雙面矽膠帶，沿邊界黏貼在電解槽底部四周，用力壓合約 1 分鐘，確保兩者緊密黏合。取出螺絲電極與止洩帶，止洩帶自螺絲圓頭起依順時針方向纏繞，環繞 2-3 圈後剪斷後，依序將兩根螺絲電極自電解槽底部螺孔順時針轉入並旋緊。隨後取兩根針筒與壓克力固定橫桿，針筒壓柄朝下，固定橫桿的卡榫亦須朝下，貫穿固定橫桿的兩圓孔；下壓橫桿，讓兩端的卡榫與水槽邊框兩對邊的卡合部緊密嵌合，此時針筒壓柄與水槽底部的橢圓形凹陷處接合。隨後將兩個三通閥緊密接在針筒的前端，控制閥一個朝前，一個朝後。螺旋母接口以較大的藍色塑膠塞塞住後，完成電解器組裝。下圖為組裝好的電解器圖。



圖 7：微型電解器

二、微型電解器的電解測試與檢驗

1. 電解 1.0M 的氫氧化鈉，陰陽極反應的觀察及產物的檢測

實驗預測：陰極產生氫氣、陽極產生氧氣，其反應式如下：



2. 電解飽和食鹽水，陰陽極反應的觀察及產物的檢測

實驗預測：陰極產生氫氣及氫氧化鈉、陽極產生氯氣，其反應式如下：



3. 電解 0.5M 的碘化鉀，陰陽極反應的觀察及產物的檢測

實驗預測：陰極產生氫氣及氫氧化鉀、陽極產生碘，其反應式如下：



4. 電解 1.0M 的硫酸銅，陰陽極反應的觀察及產物的檢測

實驗預測：陰極產生金屬銅及硫酸、陽極產生氧氣，其反應式如下：



三、電解水陰陽極產物氫氣與氧氣的體積比真的是 2 比 1 嗎？陽極使用生活中常見耐腐蝕，不易生鏽的材質，電解質是氫氧化鈉溶液，比較各種不同的電極組合下

1. 3V, 6V, 9V 不同電壓下，以直徑 2mm 的石墨-石墨(陰極-陽極)，電解 1M NaOH(aq)，比較氣體生成速率與氫、氧體積比的差異。
2. 承上，因 2mm 的石墨不易取得，且過於脆弱，於是改變電極，以直徑 2mm 的

工程筆鉛筆芯-鉛筆芯(陰極-陽極)為電極，定電壓 9 伏特電解 1M NaOH(aq)。

3. 承上，因鉛筆電極易斷，於是改變電極，以高強度碳纖維取代鉛筆為陰極，陽極以純鈦為電極，定電壓 9 伏特電解 1M NaOH(aq)。
4. 承上，改變電極，陽極以純鎳為電極，陰極依舊為碳纖維，定電壓 9 伏特電解 1M NaOH(aq)。
5. 承上，改變電極，陽極以鎳鈦合金為電極，定電壓 9 伏特電解 1M NaOH(aq)。
6. 承上，改變電極，以黑化處理鎳鈦記憶合金為陽極，定電壓 9 伏特電解 1M NaOH(aq)。
7. 承上，以掃描式電子顯微鏡分析黑化與未黑化處理的鎳鈦合金棒，在反應前後的差異。

四、影響電解的因素有那些？使用碳纖維-黑化處理鎳鈦記憶合金電極，比較各種不同的電極組合下氣體生成速率與氫、氧體積比。

1. 濃度對電解的影響，電解 0.1M, 0.25M, 0.50M, 0.75M, 1.0M 的 NaOH(aq)不同濃度下，以 9V 定電壓電解，比較陰陽極產物的生成速率與氫、氧體積比。
2. 電極距離對電解的影響，設計電解器探究不同的距離 1.3, 2.6, 3.9, 5.2 cm 下對電解的影響。電解器的設計如下：

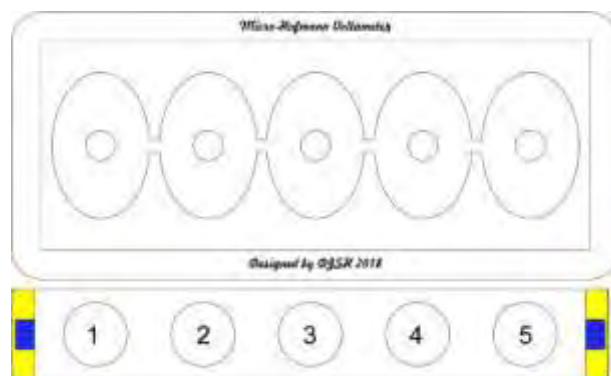


圖 8：新型電解器的設計圖

3. 電壓的差異：電解 1M NaOH(aq)，在 3V, 6V, 9V, 12V, 18V, 30V 不同電壓下，比較陰陽極產物的生成速率與氫、氧體積比。
4. 電解質質差異：，探討 1M Na₂SO₄(aq)在 3V, 6V, 9V, 12V, 18V, 30V 不同電壓下，比較陰陽極產物的生成速率與氫、氧體積比。

5. 承上，改變電解質，探討 1M H₂SO₄(aq)在 3V, 6V, 9V, 12V, 18V, 30V 不同電壓下，比較陰陽極產物的生成速率與氫、氧體積比。

五、可以利用微型電解器測量法拉第常數嗎？使用碳纖維-黑化處理鎳鈦記憶合金電極，定電流下，收集陰陽極器體體積，推算法拉第電解常數。下圖為實驗過程圖。



圖 9：微型電解器電解過程

在室溫 T K(當天氣溫 297.15 K)，壓力 P atm 下(當天氣壓 1014 百帕)，以定電流 0.05 安培，電解 1M 的氫氧化鈉溶液，收集陰極的氣體 H₂，針筒體積為 2.5 mL，則法拉第常數算法如下式所示：

$$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^- \quad \text{通入的電子莫耳數為析出氫氣的兩倍} \quad \text{式-1}$$

$$\text{則通入的電子莫耳數} = \frac{I \times t}{F} = 2 \times \frac{P \times V}{R \times T} \quad , \quad F = \frac{I \times t \times R \times T}{2 \times P \times V}$$

六、可以利用電化學電解法回收水中的重金屬嗎？探討電解時間、電流密度、電極粗細、電解質酸鹼值，以及螯合劑的存在等不同條件下，銅離子清除率的差異。回收銅離子為例，因析出的銅金屬容易從電極剝落，因此不測量電極銅金屬增加的重量，改利用分光光度計量測電解後的銅離子濃度，換算析出的銅離子量。

1. 當銅離子與螯合劑 EDTA 錯合，生成深藍色的錯合物，其吸收光譜掃描如下圖所示：全光譜掃描最大吸收度位於 740.4 nm 處，接下來的實驗皆是以此波長進行偵測分析，配置不同濃度的溶液，製作檢量線及未知液的濃度，再根據以比爾定律(Beer's Law)求得銅離子的清除百分率。下圖為銅錯合物的吸收光譜。

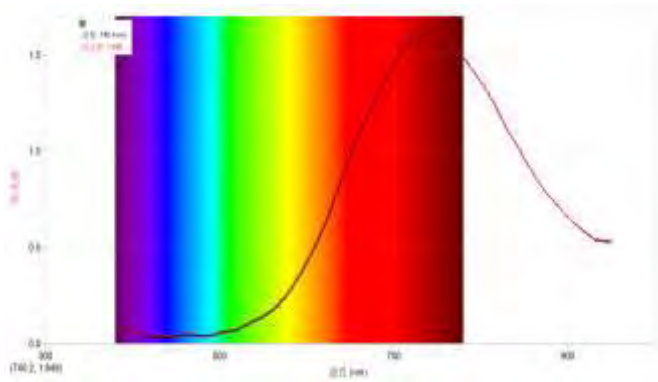


圖 10：銅錯合物的吸收光譜

2. 配置 0.005M、0.010M、0.015M、0.0375M、0.050M 的銅離子(內含 EDTA-2Na⁺)，製作吸光度檢量線如下圖所示：

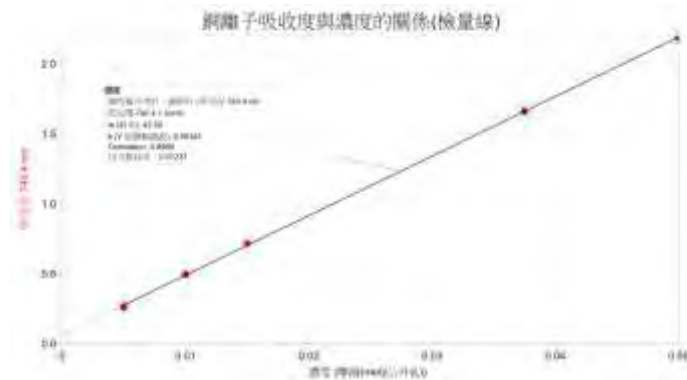


圖 11：吸光度檢量線

檢量線線其性擬合的方程式為 $y = mx + b$ ， m =斜率=42.56， b =0.06341，相關係數達 0.9999。

3. 定電流 0.5 安培，30 min, 60 min, 90 min, 120 min 不同電解時間下，探討銅離子回收率與時間的關係。條件： ϕ =10 mm 石墨，電解 1MCuSO₄(aq)。
4. 720 庫倫定電量，0.1A, 0.5A, 1.0A 不同安培下，探討銅離子回收率與電流強度的關係。條件： ϕ =6 mm 石墨，電解 1MCuSO₄(aq)。
5. 利用廢棄的三、二、一號乾電池，拆解後得 4mm, 6mm, 8mm 不同電極粗細的石墨棒，探討銅離子回收率與電極直徑的關係。條件：以定電流 0.5 安培電解 1MCuSO₄(aq)，時間 100 min。下圖完拆解完成的乾電池。



圖 12：由左而右分別是三、二、一號電池的碳棒

6. 添加 1.0 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 0.01M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 各 15 毫升，探討銅離子回收率與溶液氫離子的關係。條件： $\phi=10$ mm 石墨，以定電流 0.5 安培電解 1M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 15 毫升，60 分鐘。
7. 添加 0, 0.033M, 0.10M 不同濃度的 EDTA-2Na，探討整合劑濃度與銅離子清除率的關係。以石墨-石墨(陰極-陽極)，以定電壓 9V 電解 0.1M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 。

七、如何利用電化學電解法回收本次實驗產生的所有重金屬銅？實際作法先以分光光度法估算水中銅離子的濃度 C ，再量測溶液的總體積 V 公升，廢液中銅離子的莫耳數即為 $C \times V$ ，若以定電流電解，則所需的時間計算式如下：

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \cdot \text{通入的電量為析出銅金屬的兩倍}$$

$$\text{則通入的電量} = \frac{I \times t}{96500} = 2 \times C \times V \cdot \text{預估時間} t = \frac{2 \times C \times V}{I} \times 96500$$

使用備長炭為陽極，銅片為陰極，下圖為回收廢液的裝置。



圖 13：廢液回收裝置

伍、研究結果

一、微型電解器的電解產物檢驗：

1. 電解 1.0M 的氫氧化鈉，產物氫氣的檢測：以針筒收集負極的氣體，隨即將氣體打入一裝滿水的小樣本中(瓶內預先滴入 3-5 滴合成清潔劑)，待泡泡升起，以打火機點燃泡泡，發生爆鳴聲，證實為氫氣。而氧氣的檢驗，則是秤取約 0.01 克的鐵粉置入針筒中，以該針筒收集正極的氣體後緊閉閥門，輕輕搖晃針筒約 1-2 分鐘後靜置 10 鐘後，打開針筒，觀察鐵粉，鐵粉由銀白色轉變為黃褐色的鐵鏽，證實正極氣體為氧氣。下圖為檢測過程。

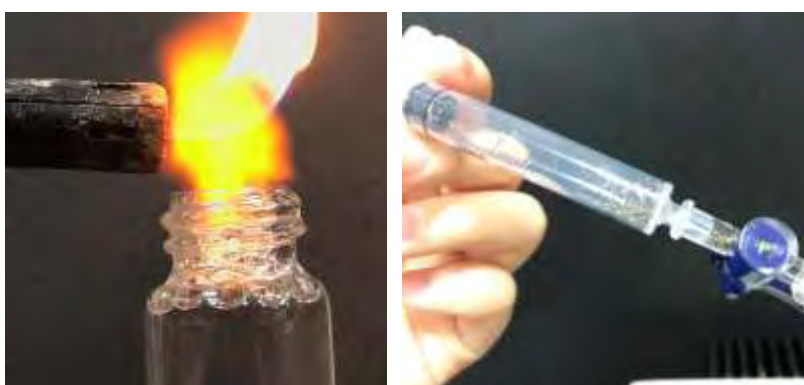


圖 14：圖左為氫氣的收集，圖右為氧氣的收集

2. 電解飽和食鹽水：以針筒收集陰極的氣體，經驗證為氫氣，吸取陰極附近的水溶液置入小樣本瓶，在滴入 1-2 滴酚酞後，溶液呈粉紅色；而氯氣的檢驗則是取一根內置碘化鉀澱粉試紙的針筒，收集正極的氣體，觀測濾紙變為藍黑色，而且有濃濃的消毒水味。下圖為檢測過程。



圖 15：圖左為陰極水溶液酸鹼性檢測，圖右氯氣的檢驗

3. 電解 0.5M 的碘化鉀，陰極產物的檢測證實為氫氣，溶液可使酚酞變粉紅色；陽極的產物，則是吸取陽極褐色的溶液後，置入樣本瓶，在滴入數滴的酚酞

後，溶液呈藍黑色，證實為碘的存在。



圖 16：圖左為正極產物的收集，圖右為碘的檢測

4. 電解 0.5M 的硫酸銅，陽極的產物經證實為氧氣，而陰極則發現紅棕色的銅

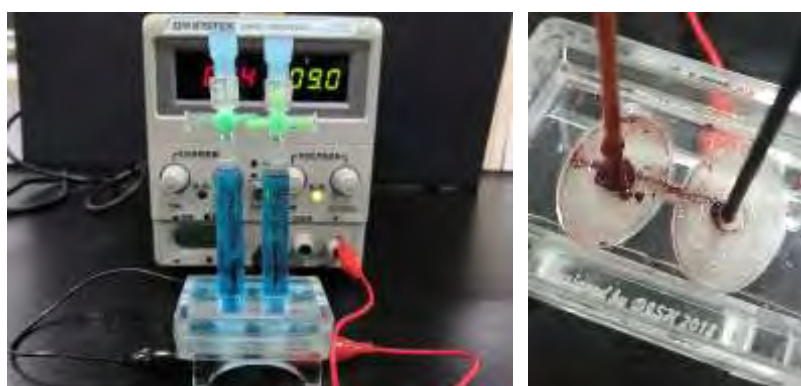


圖 17：圖左為電解過程，圖右陰極的碳棒析出紅棕色的銅

二、電解水產物氫氣與氧氣的體積比真的是 2 比 1 嗎？陰極是碳纖維，不同陽極材質，電解氫氧化鈉溶液，產物氫氣的生成速率與氫氧體積比，相關結果如下表所示：

表 1：不同陽極下，氣體生成速率與氫氧體積比

電極總類		時間(sec)	生成速率 (mL/sec)	氫/氧體積比 V_{H_2}/V_{O_2}
陰極	陽極			
石墨	石墨	216	0.01111	2.98
鉛筆	鉛筆	286	0.00902	2.24
碳纖維	黃銅	310	0.00806	2.72
碳纖維	304 不鏽鋼	172	0.01395	2.13
碳纖維	純鎳	196	0.01276	1.88
碳纖維	純鈦	6181	0.00016	1.94
碳纖維	鎳鈦合金	264	0.00949	2.51
碳纖維	黑化鎳鈦合金	245	0.01020	2.03

【結果顯示】：一般而言，各電極的生成速率相近，以不鏽鋼的生成速率最快，而純鈦電極的生成速率最慢；氫氧體積比以石墨電極 2.98 最大，黑化的鎳鈦合金電極 2.03 最接近理論值 2.02。

要如何證明黑化處理過後的記憶合金適合作為電極呢？我們透過掃描式電子顯微鏡(SEM)分析電解前後電極表面產生的變化或可能的反應。SEM 的原理為藉由高動能電子束與樣品表面作用，包括穿透樣品進而產生多種電子訊號並成像，首先須裁切成十元硬幣直徑大小使其能放入小載台，使用炭黑膠帶貼附增加樣品導電性，接著置入儀器進行真空幫浦抽氣(可防止氧化及成像效果)，再進行適壓量測，即可分析表面，包括粗糙及平整程度、光滑亮度等。實驗結果顯示，未黑化的鎳鈦合金棒反應後有明顯同方向刮痕，此乃實驗前以水砂紙拋磨的痕跡；反應後的表面高低起伏甚是明顯，明亮處為表面凸起，陰暗處為表面凹陷；表面積增加，理論上反應速率應該增快，然而生成速率卻比黑化過的慢，推測可能是合金表面生成 Ni 或者是 Ti 的氧化物。相關 SEM 分析如下圖所示。

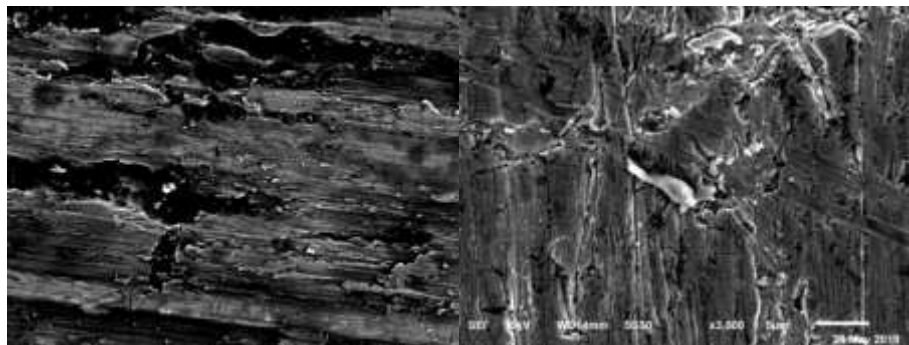


圖 18：圖左、右分別為未黑化處理的鎳鈦合金反應前、後 SEM 比較圖(3000 倍)
而未黑化的鎳鈦合金棒有四氧化三鐵的保護，表面非常平整，反應前後沒有太大的改變。相關 SEM 分析如下圖所示。

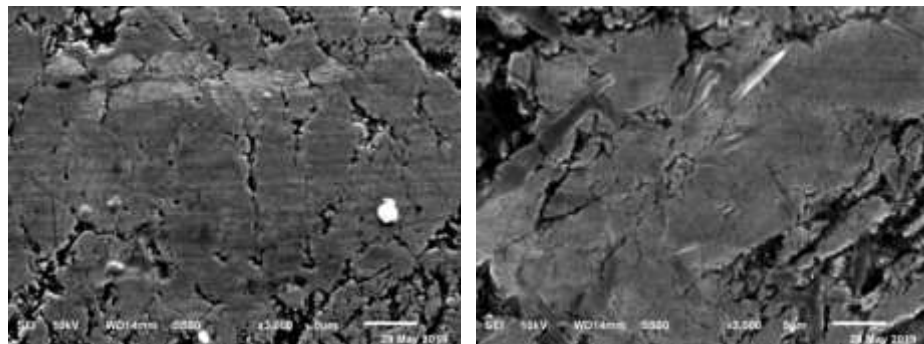


圖 19：圖左、右分別為黑化處理的鎳鈦合金反應前、後 SEM 比較圖(3000 倍)

三、影響電解的變因探究，使用黑化處理鎳鈦合金電極作為探究影響電解的因素。分電解質濃度、電壓、電解質、電極的距離的不同。

1. 定電壓 9 伏特，電解不同濃度的 NaOH(aq)，其電解結果如下所示：

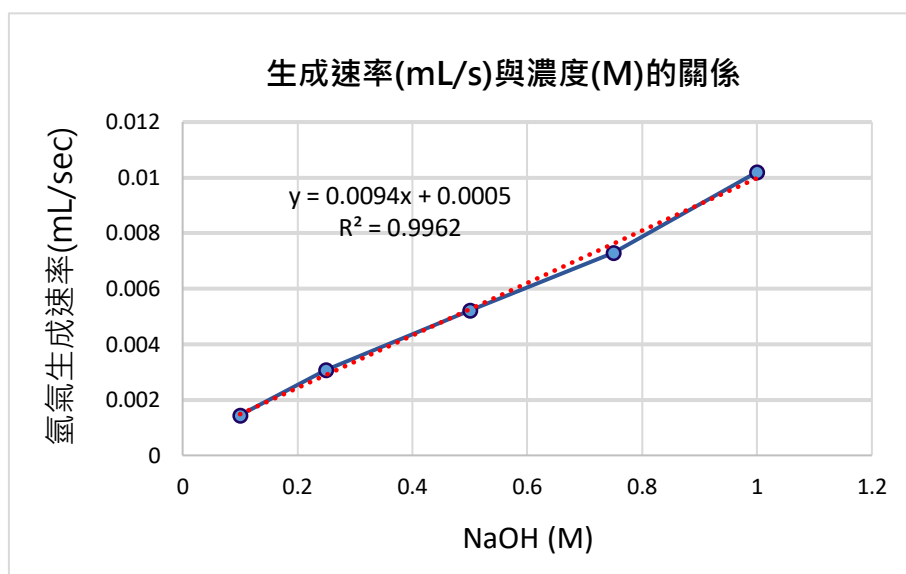


圖 20：氫氣生成速率(mL/s)與濃度(M)的關係圖

【結果顯示】：一般而言，濃度 1.0 M，氫氣的生成速率為 0.0102 mL/s 最快，濃度 0.1 M，生成速率 0.0015 mL/s 最慢；氫氧體積比平均為 2.10 ± 0.10 。

2. 定電壓 9 伏特，電解 1.0M NaOH(aq)，在不同距離下的電解結果如下圖所示：

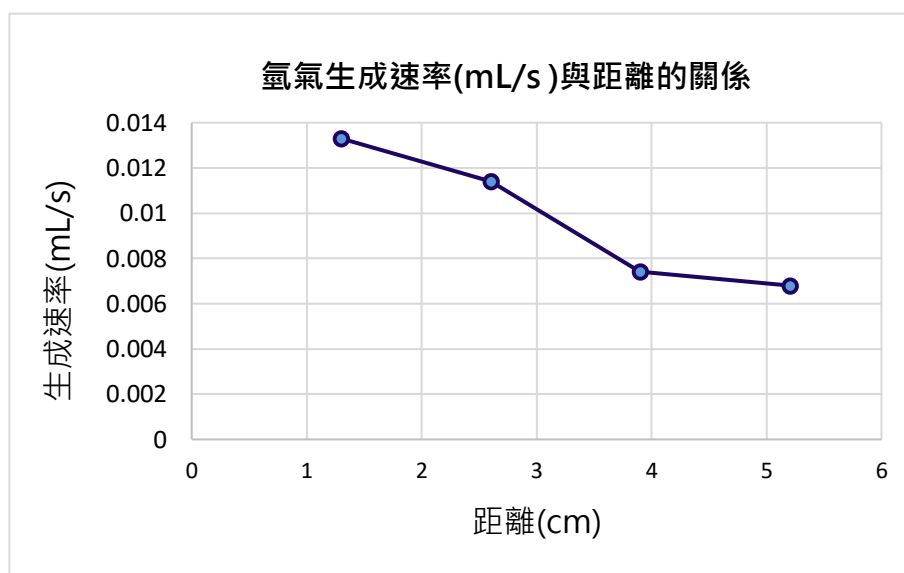


圖 21：氫氣的生成速率與距離的關係

【結果顯示】：距離 1.3 cm 時，氫氣的生成速率為 0.013 mL/s 最快，距離 5.2 cm 時，生成速率 0.0068 mL/s 最慢。

3. 電解 1.0M NaOH(aq)，在不同電壓下的電解結果如下圖所示：

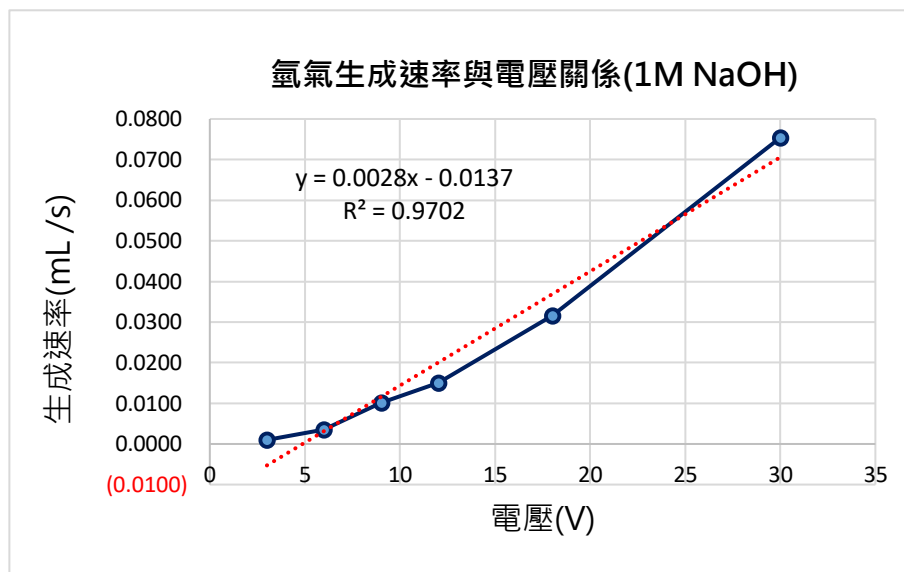


圖 22：電解 NaOH(aq)，氫氣生成速率(mL/s)與電壓(V)的關係圖

【結果顯示】：一般而言，電壓 30V，氫氣的生成速率為 0.075 mL/s 最快，電壓 3V，生成速率 0.0010 mL 最慢；氫氧體積比變化不大，最大 2.21，最小 2.02，平均為 2.11 ± 0.08 。

4. 電解 1.0M Na₂SO₄，在不同電壓下的電解結果如下圖所示：

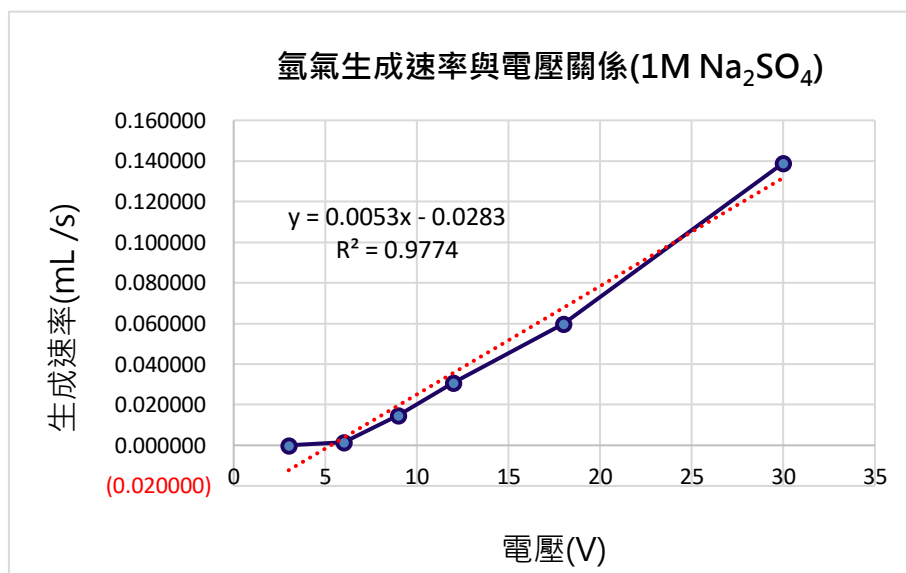


圖 23：電解 Na₂SO₄(aq)，氫氣生成速率(mL/s)與電壓(V)的關係圖

【結果顯示】：一般而言，電壓 30V，氫氣的生成速率為 0.14 mL/s 最快，電壓 3V，生成速率 0.000028 mL/s 最慢；氫氧體積比在 9V 下，最大 2.87，體積比最小值發生在 30V 下，比值為 2.00，平均為 2.12 ± 0.64 。

5. 電解 1.0M H₂SO₄，在不同電壓下的電解結果如下圖所示：

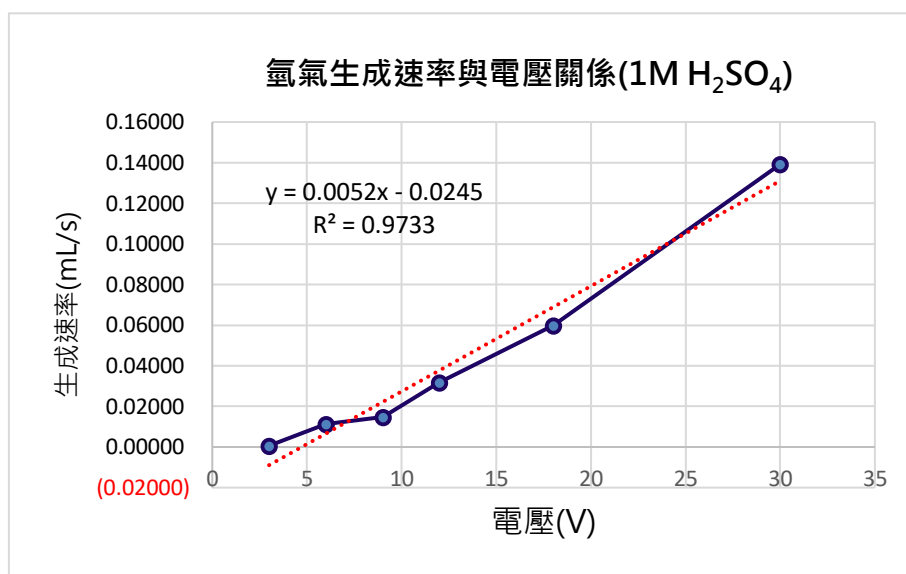


圖 24：電解 H₂SO₄(aq)，氫氣生成速率(mL/s)與電壓(V)的關係圖

【結果顯示】：一般而言，電壓 30V，氫氣的生成速率為 0.14 mL/s 最快，電壓 3V，生成速率 0.00063 mL 最慢；氫氧體積比在 30V 下，最大 2.95，體積比最小值發生在 12V 下，比值為 2.09，平均為 2.41±0.31。

四、經 5 次 0.5A 定電流實驗，經式-1 計算得到 5 個法拉第常數結果如下表所示：

表 2：定電流 0.05A 下，T = 297.15 K，P = 1.0007 atm，法拉第常數值

	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	平均值	誤差%
常數 F	98320	98264	97012	99220	95380	97639±1330	1.20%

【結果顯示】：法拉第常數 5 次平均值 97639±1330，跟理論值 96485 誤差在 1.2%。

五、可以利用電化學電解法回收水中的重金屬嗎？

1. 定電流 0.5A，不同電解時間下，回收率結果如下圖所示：

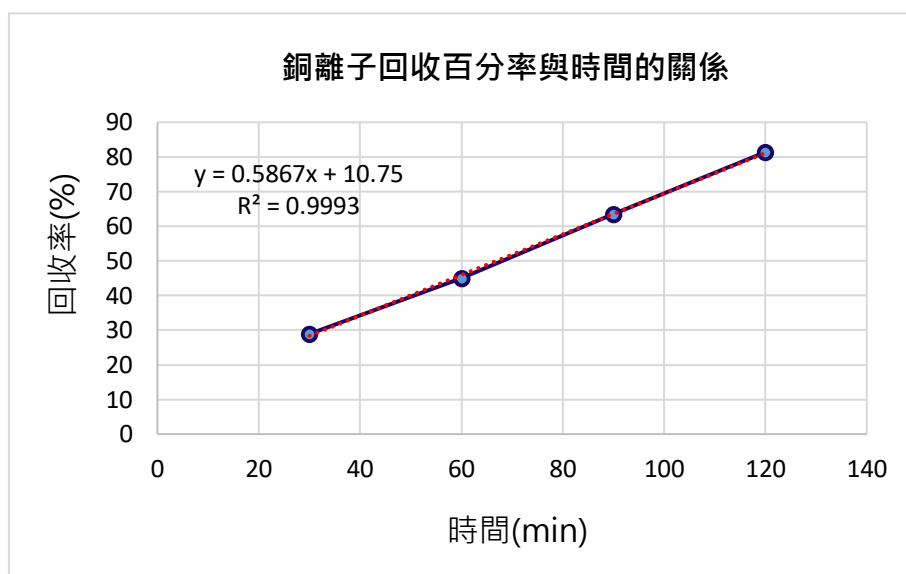


圖 25：定電流下，銅離子回收率與時間的關係

【結果顯示】：通入的時間 120min 時，回收率 81.4 %，30min 時，回收率 28.9 %。

2. 定電量(720 庫倫)，不同電流強度下，銅離子回收率與電流強度的實驗結果如下：

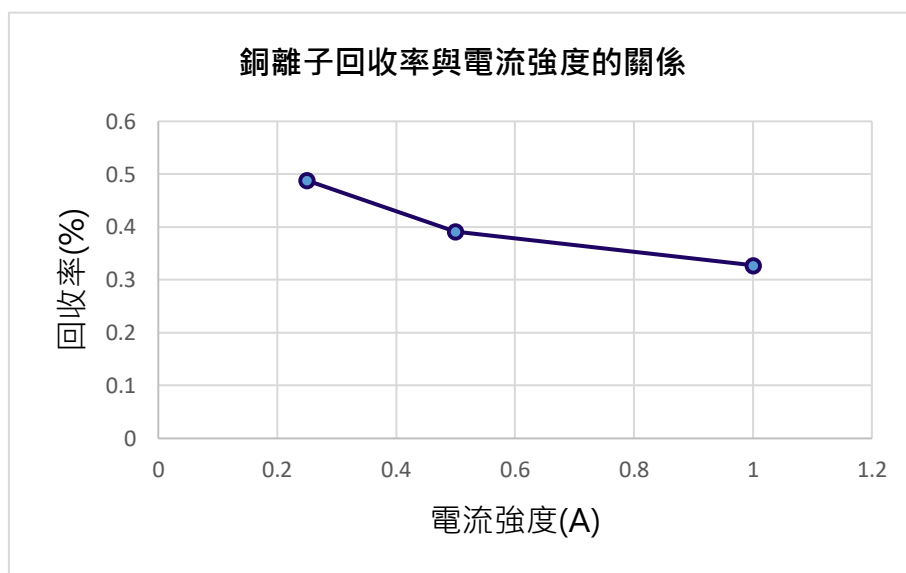


圖 26：不同電流強度下，銅離子回收率與電流強度關係圖

【結果顯示】：通入的電流為 1 安培時，銅離子回收率最低 32.7 %，電流為 0.25 安培時，回收率 48.8 %。

3. 定電流 0.5A，不同電極粗細下，回收率結果如下：

【結果顯示】：直徑 8mm，銅離子回收率最高 61.0 %；直徑 4mm，銅離子回收率最高 55.2 %。

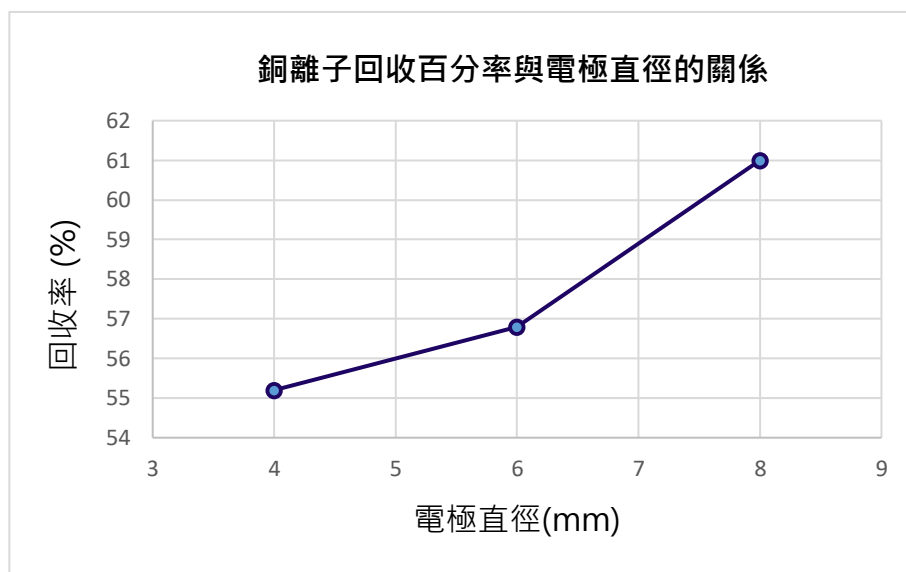


圖 27：定電流下，銅離子回收率與電極直徑的關係

4. 添加不同濃度的硫酸下，電解回收率與氫離子濃度的結果如下：

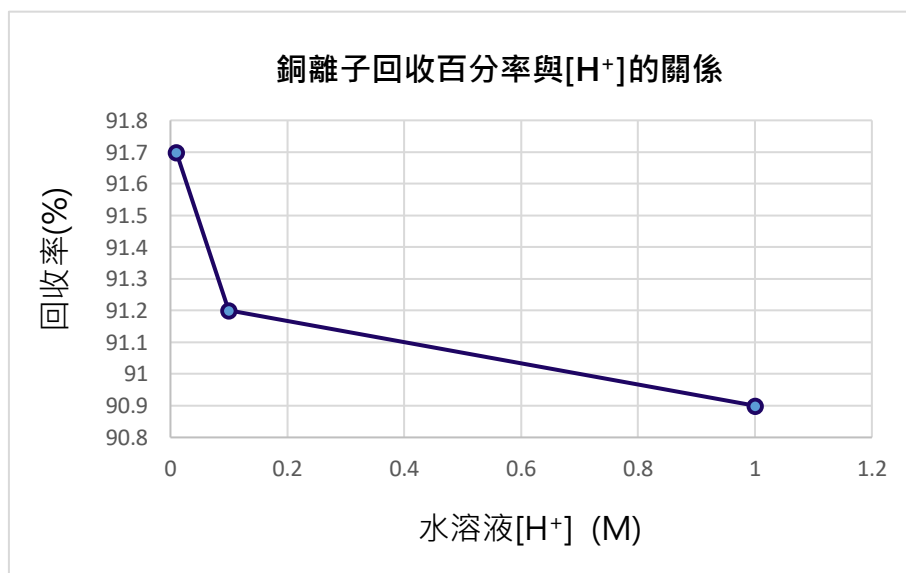


圖 28：定電流下，銅離子回收率與氫離子濃度的關係

【結果顯示】：氫離子濃度為 1.0M 時，銅離子回收率最高 91.7 %；氫離子濃度 為 0.010M 時，銅離子回收率最高 90.9 %。

5. 添加不同濃度螯合劑 EDTA-2Na⁺下，電解銅離子回收率結果如下：

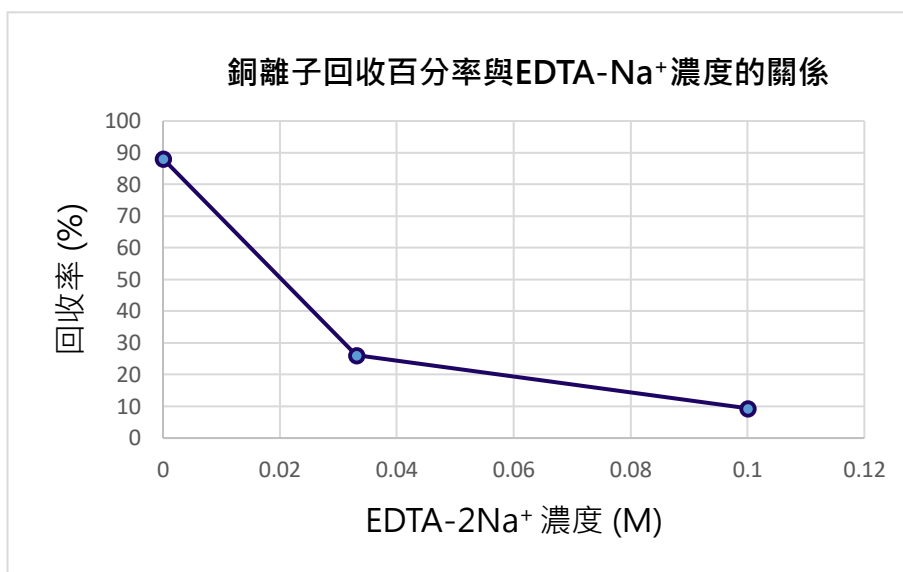






圖 29：定電壓下，銅離子回收率與螯合劑濃度的關係

【結果顯示】:未添加 EDTA-2Na⁺時，銅離子回收率最高 88.1 %;添加 0.1M 的 EDTA-2Na⁺時，銅離子回收率最低 9.4 %。

六、廢液的體積 2300 毫升，濃度為 0.204M，定電流電解，銅廢液反應前後的結果如下表。

表 3：廢液回收前後的變化

性質 \ 變化	電解前	電解後
溶液顏色		
電極外觀		
pH 值	2.07	1.70
濃度(M)	0.204	0.00M (No Detection)
時間(小時)	16.769 小時(預估)	35.583 小時(實際)

【結果顯示】：1.5 安培定電流電解過程，電壓維持在 4.1~4.7 伏特，銅片與備長炭棒皆產生氣泡；電解過程若將電流緩慢調小至 0.05 安培以下，電壓約從 4.5 降至 1.4 安培時，銅電極的氣泡明顯減少，甚至停止。

陸、討論

一、電解水產物氫氣與氧氣的體積比真的是 2 比 1 嗎？結果顯示各電極的生成速率相近，以純鈦電極的生成速率最慢，且為所有電極平均值的 1.5/100，推論應該與純鈦在空氣、水中極易氧化形成堅實的 TiO_2 鈍化膜²，阻礙離子的擴散，造成電阻上升，電流驟減；氫氧體積比以石墨電極 2.98 最大，依次為黃銅 2.72，鎳鈦合金的 2.51，顯示陽極的電極發生氧化反應，致使氧氣的生成量降低，氫氧體積比變大。黑化處理(Black oxide)的鎳鈦合金電極，因表層受四氧化三鐵黑的鍍層保護抑制了鎳金屬的氧化^{3,4}，氧氣生成量上升，氫氧體積比 2.03 比未黑化處理的鎳鈦合金更接近理論值 2.02。下圖為黃銅金屬電解前後的表面變化。

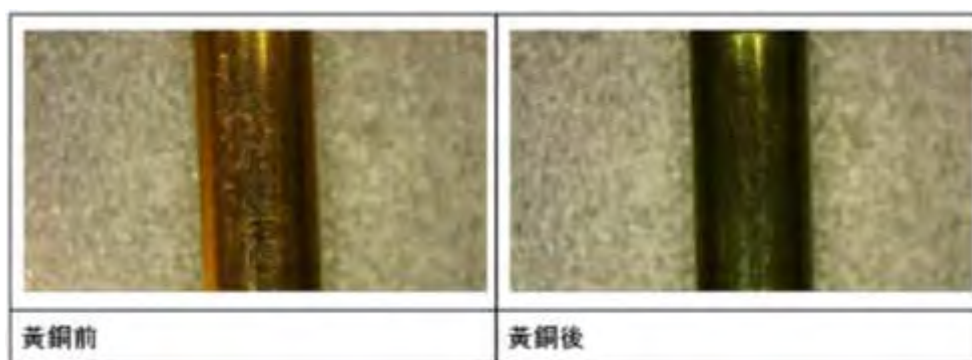


圖 30：黃銅電解前後的變化圖，電解後，表面顏色偏綠色。

二、經實驗發現；氫氧體積比以石墨電極 2.98 最大，實驗觀察顯示石墨(陽極)電解過程附近產生黑色粉末，推論可能產生側反應，加上石墨為多孔性材質，吸附氣體能力佳，產氧量略低於其他電極；黑化的鎳鈦合金電極 2.03 最接近理論值 2.02，顯示其附著的四氧化三鐵黑塗層抗腐蝕能力極強，比未塗佈黑色氧化物的鎳鈦電極佳。

三、影響電解的各變因討論如下：

【電解質濃度】：實驗發現 NaOH 濃度 1.0 M，氫氣的生成速率最快，濃度 0.1 M，生成速率最慢，生成速率與溶液濃度成高度相關(相關係數 0.996)，推論濃度高，離子濃度亦高(導電度高)，電阻越小，定電壓下，電流越高，生成速率越快；氫氧體積比平均為 2.10 ± 0.10 。

【電極距離】：的實驗：距離 1.3 cm 時，氫氣的生成速率最快，濃度 5.2 cm 時，生成速率最慢。推論距離越大，阻力越大，電流越低，生成速率越慢。

【電壓比較】：不管 NaOH(aq)，、Na₂SO₄(aq)，H₂SO₄(aq)在溶液濃度固定下，電壓越高，氫氣的生成速率越快，電壓越低，生成速率越慢。

【電解質比較】：若比較同濃度 1.0M 下 NaOH(aq)，、Na₂SO₄(aq)，H₂SO₄(aq)三者的生成速率比較，以實驗最高電壓 30V 論，H₂SO₄(aq) > Na₂SO₄(aq) > NaOH(aq)，生成速率硫酸略大於硫酸鈉，約為氫氧化鈉的 2 倍，推論應該與離子濃度高，溶液導電度高。

【氫氧體積比】：若比較同濃度 1.0M 下 NaOH(aq)，、Na₂SO₄(aq)，H₂SO₄(aq)三者的比值顯示 NaOH(aq) (2.11 ± 0.08) < Na₂SO₄(aq) (2.12 ± 0.64) < H₂SO₄(aq) (2.41 ± 0.31)，硫酸的比值平均值最高，最高發生在 30V 時，比值 2.95，氧氣量的減少，推論是黑化鎳鈦電極發生氧化，或高壓下電解水產生了側支反應，產生了臭氧⁵，這部分需要近一步印證。

四、可以利用微型電解器量測法拉第常數嗎？ 0.05 安培定電流電解，得法拉第常數平均值 97639 ± 1330 ，跟理論值 96485 誤差在 1.2%。與課本的電鍍方法相比較，可準確量測法拉第常數，顯示微型電解器的可靠性、實用性。

五、電解回收率的探究討論：

【回收率與時間】：定電流 0.5A 下，通入的時間越長，銅離子還原成銅的回收率越高，回收率與電解時間相關係數達 0.9993，顯示兩者關係與法拉的電解定律-析出量與通電時間成正比的敘述一致。

【回收率與電流強度】：定電量，不同電流時間，通入的電流強度越高，銅離子回收率最

越低，電流強度越低時，回收率越高。從實驗觀測發現高電流強度電解時，所需的電壓也升高，而且實驗顯示電極附近有氫氣氣泡的生成，氫氣的析出壓抑了銅析出量，因此造成回收率的下滑。

【回收率與電極粗細】：定電流下，顯示電極直徑越大，銅離子回收率越高 61.0 %；直徑越小，回收率越小 55.2 %。推論電極的粗細影響接觸面積，接觸面積大者，有利銅離子的析出，回收率越高。

【回收率與酸鹼值】：定電流下，氫離子濃度為 1.0M 時，銅離子回收率最高 91.7 %；氫離子濃度為 0.010M 時，銅離子回收率略為下降。推論越酸的環境，越有利氫氣的析出，回收率下降。

【回收率與螯合劑】：未添加 EDTA-2Na⁺時，銅離子回收率最高(88.1 %)；添加 EDTA-2Na⁺濃度越高時，銅離子回收率越低(9.4 %)。推論螯合劑會穩定錯合銅離子外，並阻礙銅離子在電極還原析出，致使回收率大幅滑落。

六、實驗銅廢液的回收結果探討：，實驗廢液中除硫酸銅外還包括螯合劑的存在 EDTA-2Na 的存在，濃度約為 0.2M，體積約 2.3 公升，以 1.5 安培定電流電解，時間估需 16.8 個小時，最後花費 35.6 小時溶液才完全變無色，這與電解過程銅片與備長炭棒皆產生氣泡；建議低電流電解，電流強度降到 0.02 安培電解時(電壓約降至 1.5V 時)，氫氣的析出明顯受到壓抑，至停止冒泡。堅硬備長炭材電極在長時間電解下明顯毀損，便宜又耐腐蝕的陽極電極的應該是待克服的的課題。整個回收程約損耗 216 瓦·小時折合 0.216 度電，以家庭用電花費不到 1 元。免去沉澱劑強鹼的使用，電化學電解法算是清除水中重金屬的好方法，

柒、結論

- 一、以壓克力、雙面矽膠貼、塑膠螺絲為材料，利用雷射精準切割，改良後的微型電解水器擺脫傳統玻璃材質易脆、不易攜帶、大量使用化學電解液的缺點，具有堅固、可攜式且每次僅使用約 6-8 毫升的電解液，即可完成氫氧化鈉、飽和食鹽水、碘化鉀、硫酸銅等各種不同電解質電解過程的探究，並精準量測法拉第常數；以碳纖維⁶與鎳鈦合金耐腐蝕性強，做為陰陽極電極，不使用昂貴的白金，微型電解水器不啻是綠色環保，且低廉方便的好輔具。
- 二、黑化的鎳鈦合金電極 2.03 最接近理論值 2.02，SEM 圖顯示其附著的四氧化三鐵黑塗層抗腐蝕能力極強，能防止鎳離子的擴散，比未塗佈黑色氧化物的鎳鈦電極佳。
- 三、影響電解的各變因中 NaOH 濃度越高，導電度越高，電阻越小，生成速率越快；氫氧體積比平均為 2.10 ± 0.10 。電極距離越近時，阻力越小，氫氣的生成速率越快，反之距離越大，生成速率越慢。NaOH(aq)、Na₂SO₄(aq)、H₂SO₄(aq) 三者固定濃度下，電壓越高，氫氣的生成速率皆越快。生成速率比較，發現 H₂SO₄(aq) > Na₂SO₄(aq) > NaOH(aq)，同濃度下因氫氧化鈉離子濃度低，溶液導電度低，因此生成速率最慢。關於氫氧體積比，實驗顯示 NaOH(aq) (2.11 ± 0.08) < Na₂SO₄(aq) (2.12 ± 0.64) < H₂SO₄(aq) (2.41 ± 0.31)，30V 時，硫酸的比值平均值最高，氫氧化鈉最小。顯示黑化處理的鎳鈦合金電極在鹼性溶液中較為穩定。
- 四、電化學電解回收水中銅離子的探究發現定電流 0.5A 下，通入的時間越長，銅離子還原成銅的回收率越高；定電量，不同電流時間，通入的電流強度越高，所需的電壓也越高，造成氫氣的析出壓抑了銅析出量，因此造成回收率的下滑。關於回收率與電極粗細的研究顯示電極的直徑越大，接觸面積越大，越有利銅離子的析出，回收率也越高。關於回收率與酸鹼值實驗，顯示高濃度的氫離子越有利氫氣的析出，回收率下降。而添加了 EDTA-2Na⁺ 時，螯合劑會穩定錯合銅離子外，並阻礙銅離子在電極還原析出，致使

回收率大幅滑落。若想克服這問題，文獻建議可能需要利用光化學輔助⁷，照射紫外光打斷配位化學鍵，惟時間有限，若可能的話，可以進一步探討。

五、利用電化學電解法可完全清除水中重金屬，免去大量強鹼沉澱劑的使用，若低電流電解，可壓制氫氣的析出，提高電解效率，不過電解時間會拉長；氫氣是潔淨能源，建議收集使用。整個回收過程約損耗 216 瓦·小時，折合 0.216 度電，以家庭用電花費不到 1 元。便宜又耐腐蝕的陽極電極的應該是最待克服的的課題。

捌、參考文獻

1. Koponen, Joonas (2015), Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems. <https://goo.gl/jsWEur> 。
2. 蘇明德，鈦的自述。科學發展。2008 年 0 月，426 期，頁 66-71。
3. Daniel Symes, Connie Taylor-Cox, Leighton Holyfield, Bushra Al-Duri, Aman Dhir. Feasibility of an oxygen-getter with nickel electrodes in alkaline electrolyzers. Mater Renew Sustain Energy (2014) 3: 27. <https://doi.org/10.1007/s40243-014-0027-4> 。
4. Black oxide。108 年 01 月取自維基百科網站 https://en.wikipedia.org/wiki/Black_oxide
5. Bruce Mattson & Michael P Anderson. Microscale Gas Chemistry (2017 Web Version), Mini-Ozone generator: 800 nanomole/minute. 108 年 01 月取自 <https://reurl.cc/XqN7E>.
6. 黃博雄，碳纖維原本不是一根碳。科學發展。2018 年 5 月，545 期，頁 36-41。
7. Jorge G. (2008), Environmental Chemistry-Microscale Laboratory Experiments, Experiment 8:Photoassisted Reduction of Metal Complexes (pp.99-100) . New York, NY: Springer Press.

【評語】 052601

1. 本研究以替代材質(壓克力、矽膠貼、塑膠螺絲)設計製作微型電解器，並進行一系列電解應用實驗。動手設計製作實驗儀器、組裝及測試不同電解液與極棒的團隊合作協力值得肯定。
2. 不同溶液電解試驗的結果探討，大多在文獻上或學理上可以直接推論，實驗過程逐一驗證其合理性與探討差異可能成因，能將課本教材所習得的知識透過實作討論驗證，非常值得鼓勵。
3. 強調將電化學電解應用於去除水中重金屬離子的探索，並同時將實驗過程重金屬廢液充分回收，具環境保育與永續精神。
4. 部分實驗數據繪圖顯示只有三個數據值，例如圖 27 銅離子回收率與電極直徑關係圖、圖 28 銅離子回收率與氫離子濃度關係圖。建議未來可以增加實驗資料點數，綜合分析不同變因對銅離子回收率的影響，將有助於更全面釐清影響電解器回收效益之機制。

摘要

「減量是王道」—利用雷射切割機、壓克力板、螺絲、針筒等器材，設計並製作微型電解水器，除完成各種電解質測試外，並探究電解變因，精確量測法拉第常數。「回收是責任」—善用電解原理，探究銅離子的回收率成因；最後回收科展實驗的所有廢液，減低科展實驗對環境的衝擊。

最耐腐蝕的電極實驗發現，黑化處理的鎳鈦合金電極電解NaOH溶液時，其氫氧體積比最接近理論值2.02，SEM圖亦顯示其材質抗腐蝕能力強。回收率的探究發現通入的電流強度越高、溶液越酸或添加螯合劑，會造成回收率下滑。

利用電解法可完全清除實驗廢液中的銅離子，免去強鹼的使用；整個回收過程約損耗216瓦·小時，折合0.216度電。

壹、研究動機

上探索化學電解課程時，老師拿出了霍夫曼的電解器讓我們大開眼界，貴鬆鬆的價格更是讓大家瞠目結舌；加上台灣中、彰地區違法的電鍍工廠林立，造成農田、地下水嚴重的重金屬汙染，於是興起了改造電解器，並應用於水環境解決重金屬汙染的念頭。在老師的指導下，從畫設計圖開始，再應用雷射切割技術，製作可拆卸式電極、堅固、方便攜帶的微型電解水器，提供電解的變因探究，並應用於水環境中重金屬離子的清除探索。

貳、研究設備及器材

一. 實驗器材：SEM掃描式電子顯微鏡(OXFORD Instrument, x-act)、功率80 W的雷射切割機、分光光度計及微量吸管、透明壓克力板60 cm × 40 cm、厚度8 mm、鑽孔機1台、雙面砂膠帶、2.5毫升塑膠針筒、塑膠三通閥、電源供應器、鱷魚夾線、電極(包括石墨棒、碳纖維、鉛筆碳、鎳鈦合金棒(Ni:Ti=1:1)、不鏽鋼棒、純鈦棒、銅棒以及黃銅棒、Φ2.0 mm、長6 mm)、分光光度計(Vernier)、1毫升微量吸管(Pipette)、1~4碳鋅乾電池、50毫升燒杯、PP塑膠板等。SEM掃描式電子顯微鏡、雷射切割機、分光光度計及微量吸管如下圖1, 2, 3所示：

二. 藥品：氫氧化鈉(NaOH)、硫酸鈉(Na₂SO₄)、硫酸銅(CuSO₄)、乙二胺四醋酸二鈉(EDTA-2Na)、金屬染黑噴劑。EDTA的結構式如下圖3所示：



圖1：掃描式電子顯微鏡



圖2：雷射切割機



圖3：分光光度計等器材

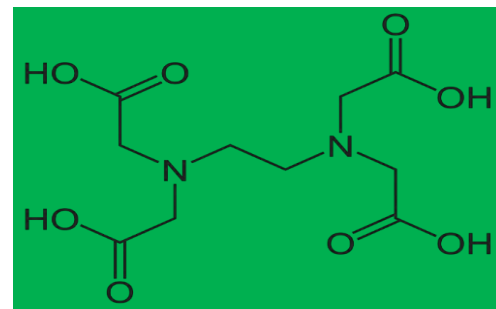


圖4：EDTA的結構圖

參、研究方法與過程

一、霍夫曼電解水器的設計與製作

1. 設計流程：概念發想→設計草圖→數位繪圖→雷射切割→可拆卸螺絲電極製作→氣體收集裝置固定桿製作→組合。相關過程如圖5, 6為設計圖、圖7為雷射切割的過程、圖8為攻牙的過程、圖9為拆卸電極製作的過程。圖10為組裝好的電解器圖

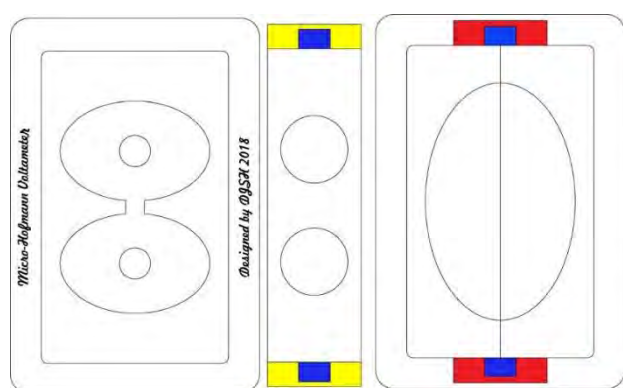


圖5：兩孔微型電池設計圖

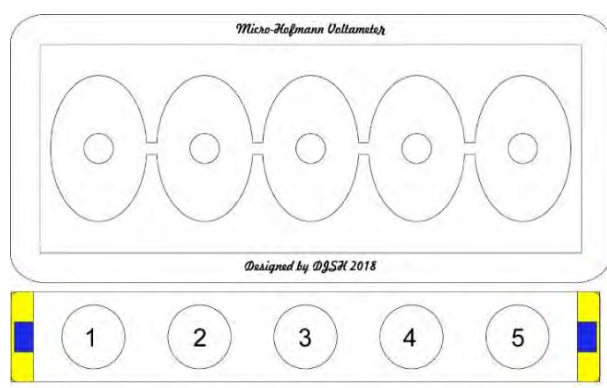


圖6：多孔微型電池設計(距離變因)

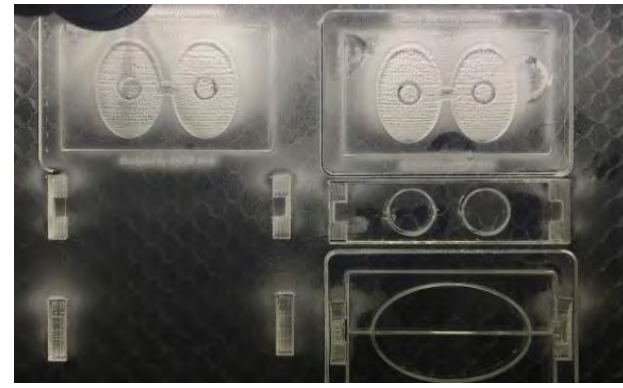


圖7：雷射光切割過程圖



圖8：螺絲攻牙過程



圖9：圖左螺絲鑽孔，圖右為電極安裝

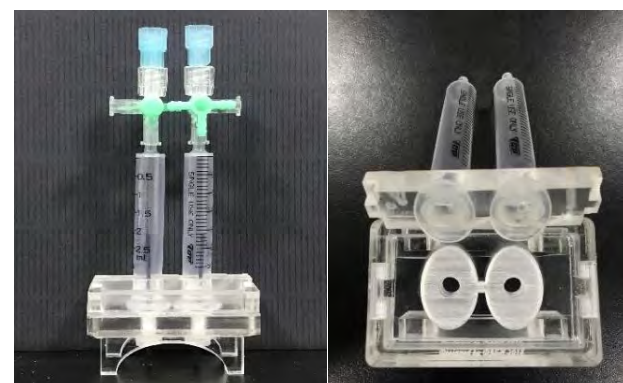
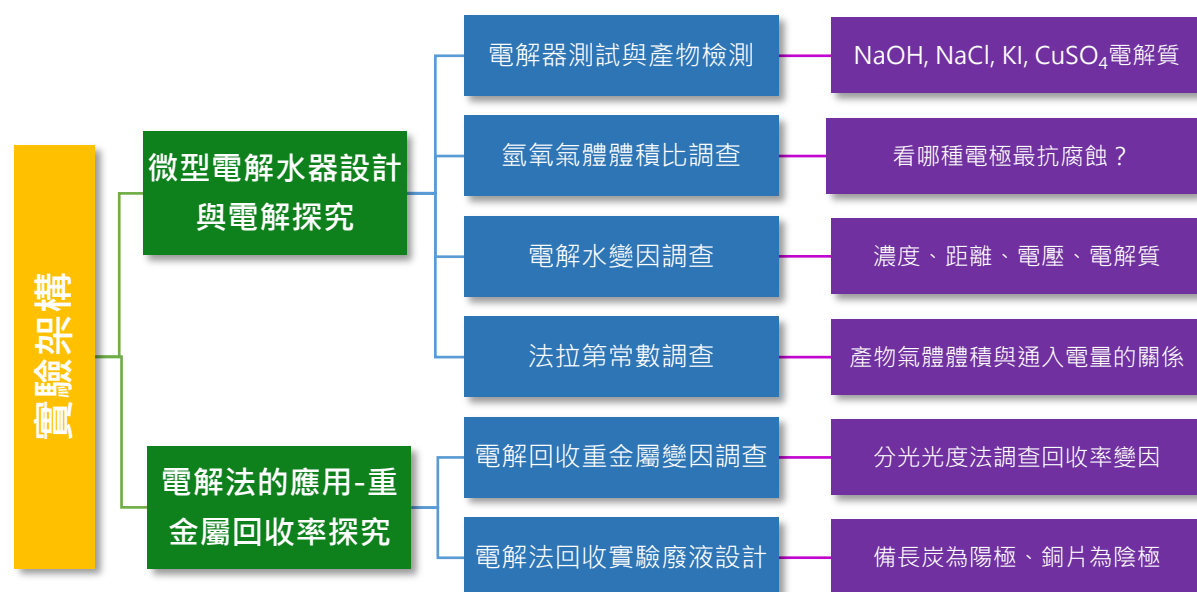


圖10：組裝完成微型電解水器

二、運用新型的微型電解水器，可進行多項研究：包括不同電解質電解產物的檢測；探究石墨電極電解在不同電壓下，陰陽極的產物的生成速率與體積比。取代石墨，找尋電解過程中最耐腐蝕的陽極。探究碳纖維-黑化處理記憶合金電極在不同條件下，產物的生成速率與體積比。利用陰陽極產物體積的變化，測量法拉第常數。使用分光光度法探討不同條件下銅離子的回收率的變化。並嘗試利用電化學法回收此次科展實驗所製造的銅廢液。實驗架構如右所示。



肆、研究結果

一、微型電解器的電解產物檢驗：

1. 電解1.0M的氫氧化鈉，產物氫氣、氧氣的檢測結果如圖11所示。電解飽和食鹽水：產物氫氣、氫氧化鈉、氯氣的檢測結果以圖12所示。電解0.5M的碘化鉀，產物氫氣、碘的存在。檢測結果如圖13所示。電解0.5M的硫酸銅，陽極的產物經證實為氧氣，而陰極則發現紅棕色的銅。

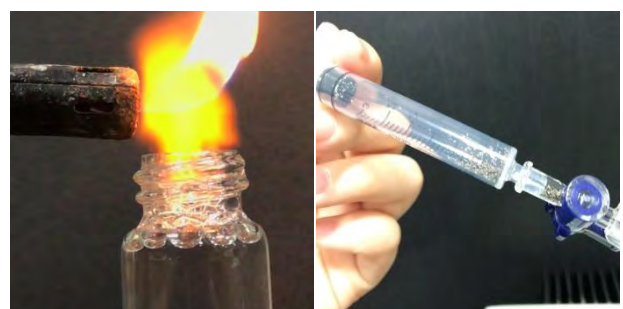


圖11：圖左、右為氫氣與氧氣的收集



圖12：圖左、右為NaOH與Cl₂的檢驗

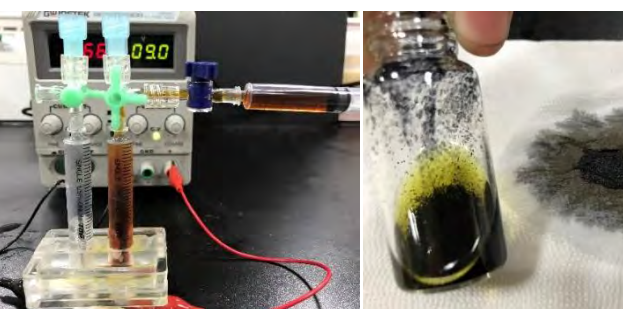


圖13：碘的收集與檢測

二、電解水產物氫氣與氧氣的體積比真的是2比1嗎？陰極是碳，電解氫氧化鈉溶液，測量產物氫氣的生成速率與氫氧體積比，並調查不同陽極材質的抗腐蝕能力。相關結果如表1、圖14、圖15。

【結果顯示】：一般而言，各電極的生成速率相近，以不鏽鋼的生成速率最快，而純鈦電極的生成速率最慢；氫氧體積比以石墨電極2.98最大，黑化的鎳鈦合金電極2.03最接近理論值2，抗腐蝕能力最強。經SEM分析比較，未黑化的鎳鈦合金棒反應後有明顯同方向刮痕，此乃實驗前以水砂紙拋磨的痕跡；反應後的表面高低起伏甚是明顯，明亮處為表面凸起，陰暗處為表面凹陷；表面積增加，理論上反應速率應該增快，然而生成速率卻比黑化過的慢，推測可能是合金表面生成Ni或者是Ti的氧化物。

表1：氣體生成速率與氫氧體積比

電極總類		時間(sec)	生成速率 (mL/sec)	氫/氧體積比 V_{H_2}/V_{O_2}
陰極	陽極			
石墨	石墨	216	0.01111	2.98±0.21
鉛筆	鉛筆	286	0.00902	2.24±0.22
破纖維	黃銅	310	0.00806	2.72±0.12
破纖維	不鏽鋼	172	0.01395	2.18±0.09
破纖維	純鎳	196	0.01276	1.88±0.10
破纖維	鎳鈦合金	264	0.00949	2.51±0.14
破纖維	黑化鎳鈦合金	245	0.01020	2.03±0.04
破纖維	純鈦	>30000	<0.00016	≈1.94

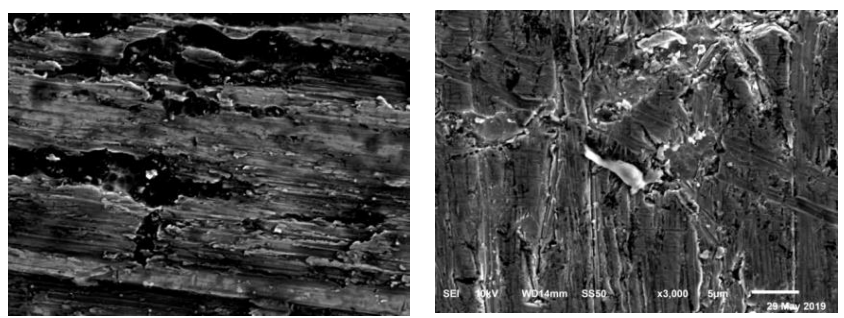


圖14：圖左、右分別為未黑化處理的鎳鈦合金反應前、後SEM比較圖(3000倍)

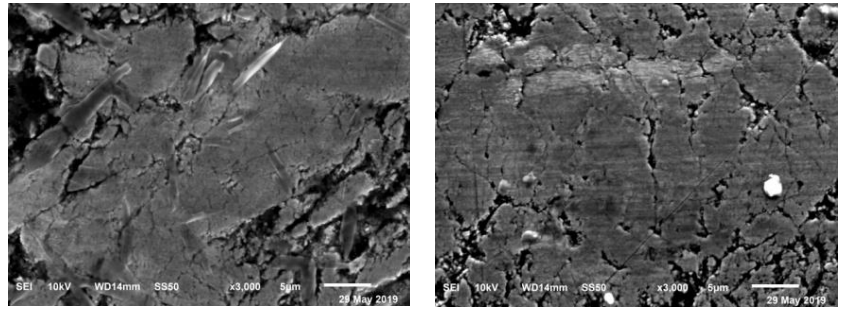


圖15：圖左、右分別為黑化處理的鎳鈦合金反應前、後SEM比較圖(3000倍)

三、影響電解的變因探究，使用黑化處理鎳鈦合金電極作為探究影響電解的因素。分電解質濃度、電壓、電解質、電極的距離的不同。

1. 定電壓9伏特，電解不同濃度的NaOH(aq)，其電解結果如下圖所示：

【結果顯示】：NaOH濃度越高，生成速率越快，濃度越低，生成速率越慢。

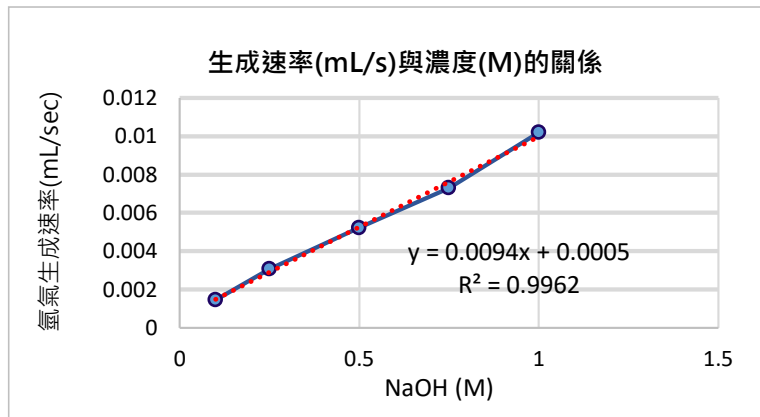


圖16：氫氣生成速率(mL/s)與濃度(M)的關係圖

2. 定電壓9伏特，電解1.0M NaOH(aq)，在不同距離下的電解結果如下圖所示：

【結果顯示】：電極距離越近氫氣的生成速率越快；距離越遠生成速率越慢。

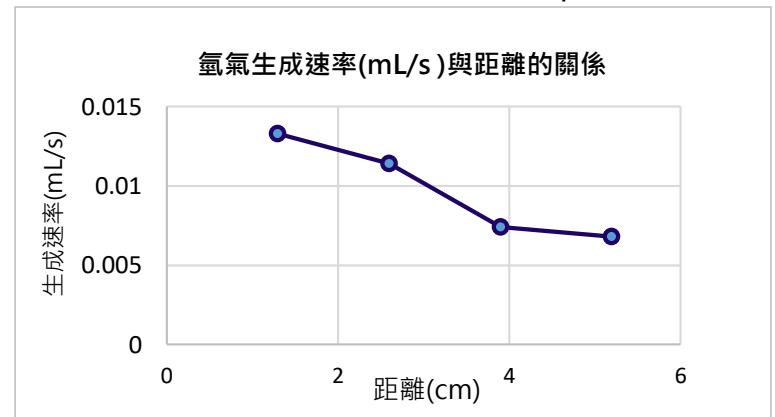


圖17：氫氣的生成速率與距離的關係

3. 電解1.0M NaOH(aq)，在不同電壓下的電解，結果如下圖所示：

【結果顯示】：電壓30V，氫氣的生成速率最快，電壓3V，生成速率最慢；氫氧體積比變化不大，最大2.21，最小2.02，平均為2.11±0.08。

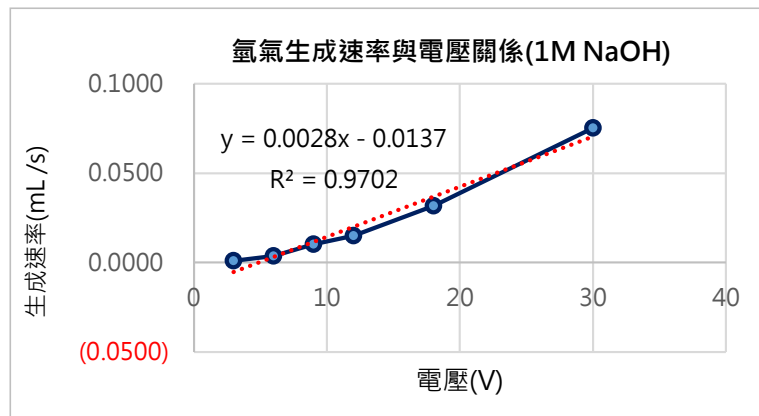


圖18：氫氣生成速率(mL/s)與電壓(V)的關係

4. 電解1.0M Na₂SO₄，在不同電壓下的電解，結果如下圖所示：

【結果顯示】：一般而言，電壓30V，氫氣的生成速率最快，電壓3V，生成速率最慢；氫氧體積比平均為2.12±0.64。

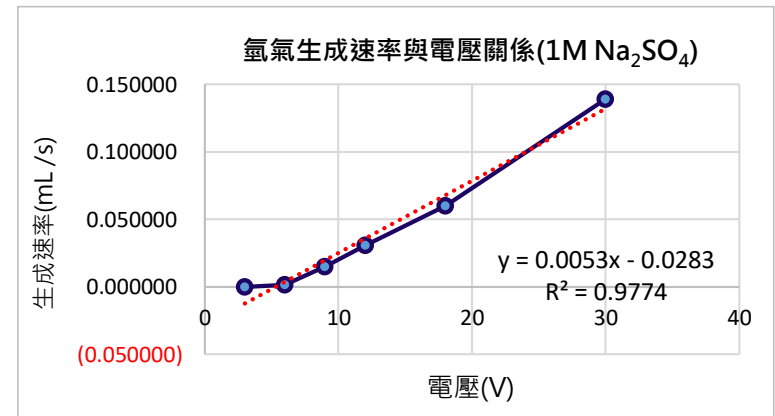


圖19：氫氣生成速率(mL/s)與電壓(V)的關係圖

5. 電解1.0M H₂SO₄，在不同電壓下的電解結果如下圖所示：

【結果顯示】：電壓30V時，氫氣的生成速率最快，電壓3V，生成速率最慢；氫氧體積比在30V下，最大2.95，在12V下，比值為2.09最小。

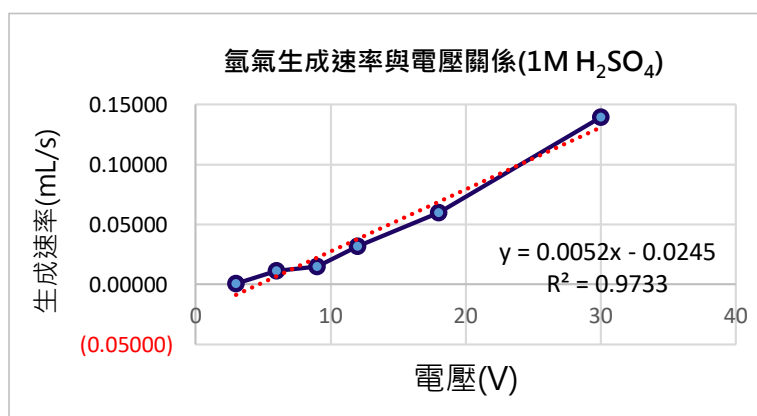


圖20：氫氣生成速率(mL/s)與電壓(V)的關係圖

四、可以利用微型電解器測量法拉第常數嗎？在氣溫297.15 K，氣壓1014百帕下，以定電流0.05 安培，電解1M的氫氧化鈉溶液，收集陰極的氣體氫氣體積2.5mL，藉此推算法拉第電解常數。相關數據如表2所示。【結果顯示】：法拉第常數5次平均值97639±1330，跟理論值96485誤差在1.2%以內。

表2：定電流0.05A下，T = 297.15 K，P = 1.0007 atm，法拉第常數值

	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	平均值	誤差%
常數F	98320	98264	97012	99220	95380	97639±1330	1.20%

五、可以利用電化學電解法回收水中的重金屬嗎？以分光光度計量測電解前後的EDTA-銅錯離子濃度，探討不同條件下，銅離子清除率的差異。

1. 當銅離子與螯合劑EDTA錯合，生成深藍色的錯合物，

【結果顯示】：全光譜掃描最大吸收度位於740.4 nm處，並以此波長製作檢量線，進行偵測分析，求得銅鐵離子的清除百分率。下圖為銅錯合物的吸收光譜。

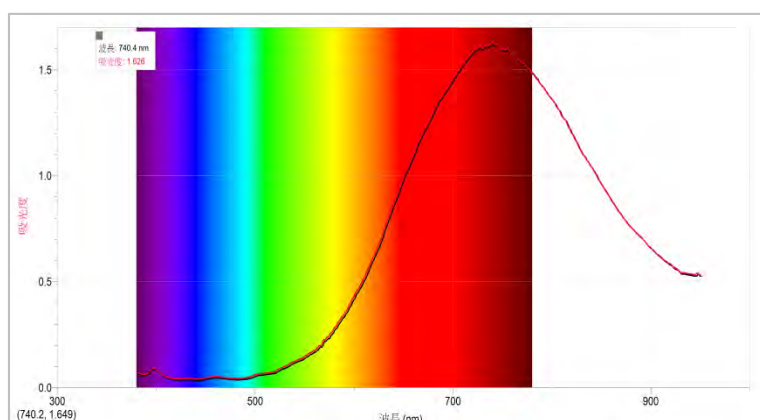


圖21：銅錯合物的吸收光譜

2. 配置0.005M、0.010M、0.015M、0.0375M、0.050M的銅離子

【結果顯示】：檢量線的線性擬合方程式為y = mx + b，m=斜率=42.56，b=0.06341，相關係數達0.9999。吸收度檢量線如下圖所示：

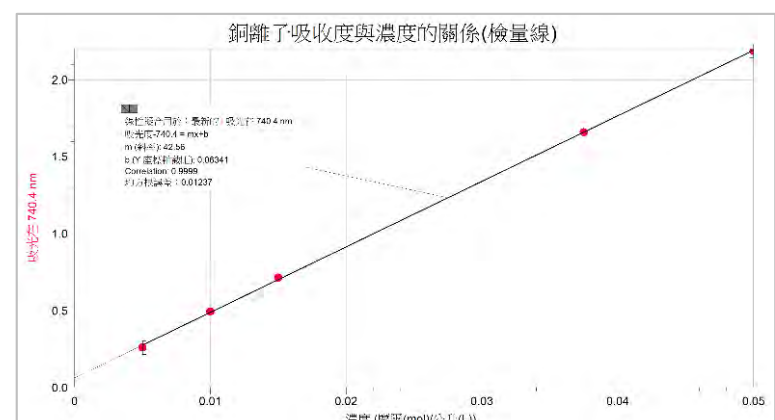


圖22：吸光度檢量線

3. 條件：ψ=10 mm石墨，電解1MCuSO₄(aq)。定電流0.5安培，不同時間下電解，數據結果如下圖23所示。【結果顯示】：通入的時間120min時，回收率81.4%，30min時，回收率28.9%。

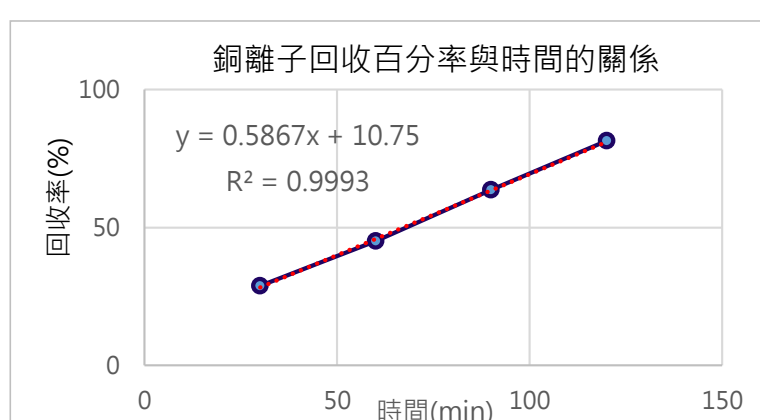


圖23：銅離子回收率與電解時間關係圖

4. 條件：ψ=6 mm石墨，電解1MCuSO₄(aq)，定電量720庫倫，不同電流強度下，數據結果如下圖24所示。【結果顯示】：通入的電流為1安培時，銅離子回收率最低32.7%，電流為0.25安培時，回收率48.8%。

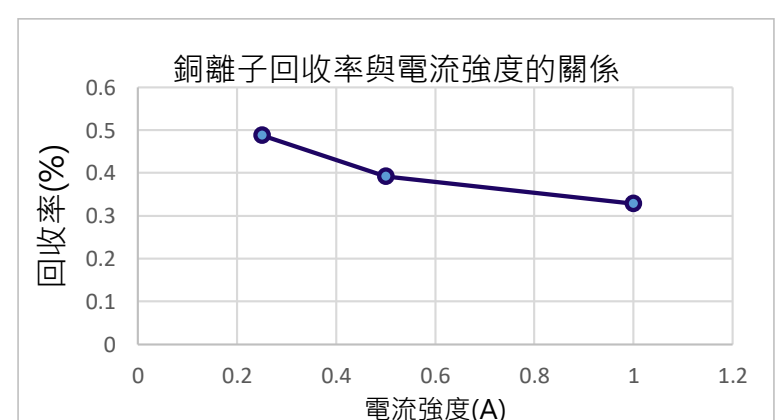


圖24：銅離子回收率與電流強度關係圖

5. 利用廢棄的三、二、一號乾電池內直徑不同的石墨棒，銅離子回收率與直徑的關係如下圖25所示。【結果顯示】：直徑8mm，銅離子回收率最高61.0%；直徑4mm，銅離子回收率最低55.2%。

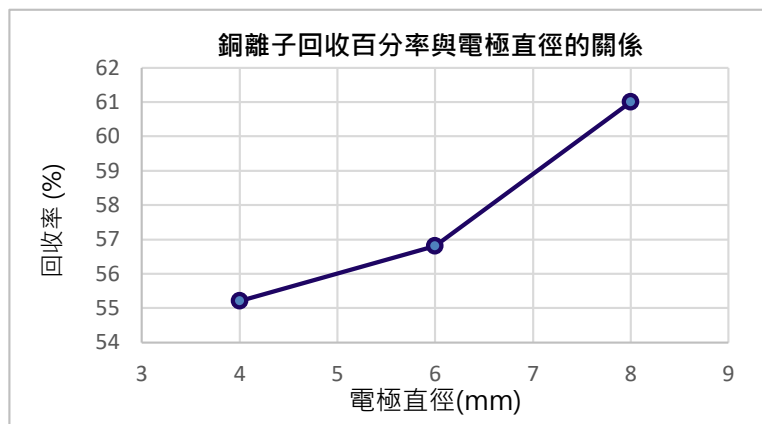


圖25：定電流下，銅離子回收率與電極直徑的關係

6. 1MCuSO₄(aq)15毫升，60分鐘，銅離子回收率與溶液氫離子的關係如圖26所示。【結果顯示】：氫離子濃度為0.01M時，銅離子回收率最高91.7%；氫離子濃度為1.0M時，銅離子回收率90.9%。

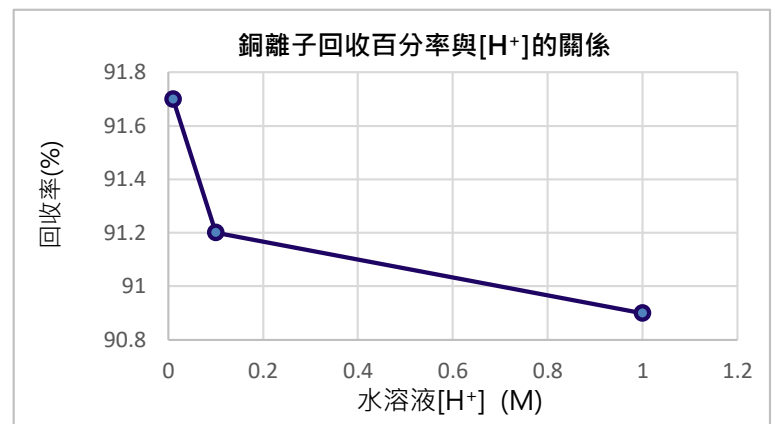


圖26：定電流下，銅離子回收率與[H⁺]的關係

7. 不同濃度的EDTA-2Na⁺，螯合劑與銅離子清除率的關係如圖27所示。【結果顯示】：未添加EDTA-2Na⁺時，銅離子回收率最高88.1%；添加0.1M的EDTA-2Na⁺時，銅離子回收率最低9.4%。

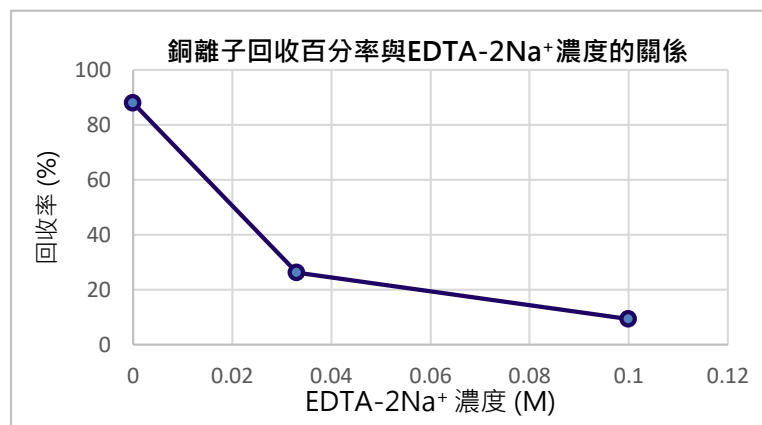


圖27：銅離子回收百分率與EDTA-Na⁺濃度的關係

- 六. 使用備長炭為陽極，銅片為陰極，1.5安培定電流，電壓維持在4.1~4.7伏特，利用電解法回收本次實驗產生的所有重金屬銅，下圖為回收結果。【結果顯示】：兩極皆產生氣泡；若將電流調小至0.05安培以下，電壓降至1.4伏特時，銅電極的氣泡停止產生。

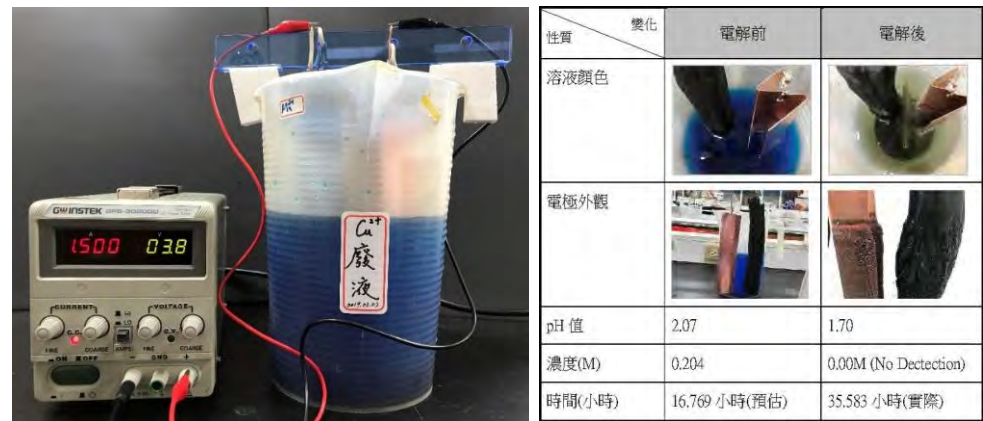


圖28：廢液回收裝置及電解前後比較

伍、討論

- 一. 純鈦電極的氣體生成速率最慢，為所有電極平均值的1.5/100，推論應該與純鈦在空氣、水中極易氧化形成堅實的TiO₂鈍化膜²，阻礙電子傳導有關；氫氧體積比以石墨電極2.98最大，電解過程附近產生黑色粉末，推論可能石墨為多孔性材質，吸附氣體能力佳，產氧量略低於其他電極。依次為黃銅2.72，鎳鈦合金的2.51，顯示陽極的電極發生氧化，氫氧體積比變大。經SEM分析結果顯示黑化處理(Black oxide)的鎳鈦合金電極，因表層受四氧化三鐵、石墨黑的鍍層保護抑制了鎳金屬的氧化^{3,4}，抗腐蝕能力最佳，氫氧體積比2.03比未黑化處理的鎳鈦合金更接近理論值2。

- 二. 影響電解的各變因討論如下：

- 【電解質濃度】：NaOH濃度越高，生成速率越快，生成速率與溶液濃度成高度相關(相關係數0.996)，推論濃度高，導電度高，生成速率越快。
- 【電極距離】：距離1.3 cm時，氫氣的生成速率最快，濃度5.2 cm時，生成速率最慢。推論距離越大，阻力越大，電流越低，生成速率越慢。
- 【電壓比較】：NaOH(aq)、Na₂SO₄(aq)、H₂SO₄(aq)在溶液濃度固定下，電壓越高，氫氣的生成速率越快，電壓越低，生成速率越慢。
- 【電解質比較】：同濃度、同電壓下，H₂SO₄(aq) ≈ Na₂SO₄(aq) > NaOH(aq)，生成速率硫酸約為氫氧化鈉的2倍，推論應該與離子濃度有關。
- 【氫氧體積比】：同濃度下NaOH(aq)(2.11±0.08) < Na₂SO₄(aq)(2.12±0.64) < H₂SO₄(aq)(2.41±0.31)，硫酸的比值平均值最高，最高發生在30V時，比值2.95，氧氣量的減少，推論是黑化鎳鈦電極發生氧化，或高壓下電解水產生了側支反應，產生了臭氧⁵，這部分需要進一步印證。

- 三. 可以利用微型電解器量測法拉第常數嗎？0.05安培定電流電解，得法拉第常數平均值97639±1330，跟理論值96485誤差在1.2%。與課本的電鍍方法相比較，可準確量測法拉第常數，顯示微型電解器的可靠性、實用性。

- 四. 電解銅離子回收率的探究討論：

- 【時間】：定電流0.5A下，通入的時間越長，銅離子的回收率越高，回收率與電解時間相關係數達0.9993，顯示析出量與通電時間高度相關。
- 【電流強度】：定電量，不同電流時間，通入的電流強度越高，銅離子回收率最越低，電流強度越低時，回收率越高。從實驗觀測發現高電流強度電解時，所需的電壓也升高，而且實驗顯示電極附近有氫氣氣泡的生成，氫氣的析出壓抑了銅析出量，因此造成回收率的下滑。
- 【電極粗細】：定電流下，顯示電極直徑越大，銅離子回收率越高。推論接觸面積大者，有利銅離子的析出，回收率越高。
- 【酸鹼值】：定電流下，氫離子濃度為0.01M時，銅離子回收率最高。推論愈酸的環境，越有利氫氣的析出，回收率下降。
- 【螯合劑】：未添加EDTA-2Na⁺時，銅離子回收率最高(88.1%)；添加EDTA-2Na⁺濃度越高時，銅離子回收率越低(9.4%)。推論螯合劑會穩定錯合銅離子外，並阻礙銅離子在電極還原析出，致使回收率大幅滑落。

- 五. 實驗銅廢液的回收結果探討：在螯合劑EDTA-2Na⁺的存在下，以1.5A定電流電解，估需時間16.8個小時，最後花費35.6小時溶液才完全變無色，這應該與氫氣的產生有關；建議低電流電解，電流強度降到0.02安培電解時(電壓約降至1.5V時)，氫氣的析出明顯受到壓抑，至停止冒泡。堅硬備長炭材電極在長時間電解下明顯毀損，便宜又耐腐蝕的陽極電極的應該是待克服的的課題。

陸、結論

- 改良後的微型電解水器擺脫傳統玻璃材質易脆、不易攜帶、須大量使用化學電解液的缺點；可完成氫氧化鈉、飽和食鹽水、碘化鉀、硫酸銅等各種不同電解質電解過程的探究，並精準量測法拉第常數；以碳纖維⁶與鎳鈦合金取代昂貴的白金，微型電解水器不啻是綠色環保，且低廉的好輔具。
- 黑化處理的鎳鈦合金電極2.03最接近理論值2，顯示附著的四氧化三鐵、石墨塗層抗腐蝕能力強，能防止鎳離子的擴散，比未塗佈的鎳鈦電極佳。
- NaOH濃度越高，導電度越高，電阻越小，生成速率越快；氫氧體積比平均為2.10±0.10。電極距離越近時，阻力越小，氫氣的生成速率越快，反之距離越大，生成速率越慢。三種電解質在固定濃度下，電壓越高，生成速率越快。生成速率比較，發現H₂SO₄(aq) > Na₂SO₄(aq) > NaOH(aq)，同濃度下因氫氧化鈉離子濃度低，因此生成速率最慢。關於氫氧體積比，實驗顯示NaOH(aq)(2.11±0.08) < Na₂SO₄(aq)(2.12±0.64) < H₂SO₄(aq)(2.41±0.31)，30V時，硫酸的比值平均值最高，氫氧化鈉最小，但最近理想值。顯示黑化的鎳鈦合金電極在鹼性溶液中較為穩定。
- 電解回收水中銅離子的過程，通入的時間越長，銅離子的回收率越高；定電量下，通入的電流強度越高，所需的電壓也越高，造成氫氣的析出，因此造成回收率的下滑。電極粗細的直徑越大，接觸面積越大，回收率也越高。氫離子的濃度越高，越有利氫氣的析出，回收率下降。而添加了EDTA-2Na⁺時，螯合劑會穩定錯合銅離子外，並阻礙銅離子在電極還原析出，致使回收率大幅滑落。若想克服這問題，文獻建議可能需要利用光化學輔助⁷，照射紫外光打斷錯合物的配位共價鍵。如果充分利用中南部充足的日照，分解有機錯合物，並利用太陽光電來電解清除電鍍業廢水中的重金屬，不啻是綠色又兼顧環保的絕佳點子。
- 利用電化學電解法可完全清除水中重金屬，免去大量強鹼沉澱劑的使用；若以低電流電解，可壓制氫氣的析出，提高電解效率；氫氣是潔淨能源，建議收集使用。整個回收過程約損耗216瓦·小時，折合0.216度電，以家庭用電花費不到1元。電解法算是清除水中重金屬綠色、節能的好方法。

柒、參考文獻

- Koponen, Joonas (2015), Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems. <https://goo.gl/jsWEur>。
- 蘇明德，鈦的自述。科學發展。2008年0月，426期，頁66-71。
- Daniel Symes, Connie Taylor-Cox, Leighton Holyfield, Bushra Al-Duri, Aman Dhir. Feasibility of an oxygen-getter with nickel electrodes in alkaline electrolyzers. Mater Renew Sustain Energy (2014) 3: 27. <https://doi.org/10.1007/s40243-014-0027-4>。
- Black oxide。108年01月取自維基百科網站https://en.wikipedia.org/wiki/Black_oxide
- Bruce Mattson & Michael P Anderson. Microscale Gas Chemistry (2017 Web Version), Mini-Ozone generator: 800 nanomole/minute. 108年01月取自<https://reurl.cc/XqN7E>。
- 黃博雄，碳纖維原本不是一根碳。科學發展。2018年5月，545期，頁36-41。
- Jorge G. (2008), Environmental Chemistry-Microscale Laboratory Experiments, Experiment 8:Photoassisted Reduction of Metal Complexes (pp.99-100). New York, NY: Springer Press.