HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水銀水素電極反應の機構について
Author(s)	三矢, 篤; 山崎, 恒博; 堀, 昭吉; 青山, 泰三
Citation	觸媒, 12, 149-155
Issue Date	1955-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22492
Type	bulletin (article)
Note	講演要旨; Contributed Papers
File Information	12_P149-155.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

水銀水素電極反應の機構について

三矢　篤・山崎恒博
堀　昭吉・青山泰三
(立教大学理学部)

I) 緒　　論

水素電極反応 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ を観測する場合直接測定される電流密度 i は一般には正方向えの反応に基ずく電流 $\vec{I}$ と逆方向えの反応に基ずく電流 $\overleftarrow{I}$ との差

$$i = \vec{I} - \overleftarrow{I} \qquad (1)$$

で表はされる。陰極の電位が充分に低い場合には $\overleftarrow{I}$ は $\vec{I}$ に対して無視し得るからこのような電極電位の変域に於ては

$$i \fallingdotseq \vec{I} \qquad (2)$$

として差支えない。 Tafel[1] は可逆水素電極に対しての負過電圧 η と測定される電流 i の対数との間に

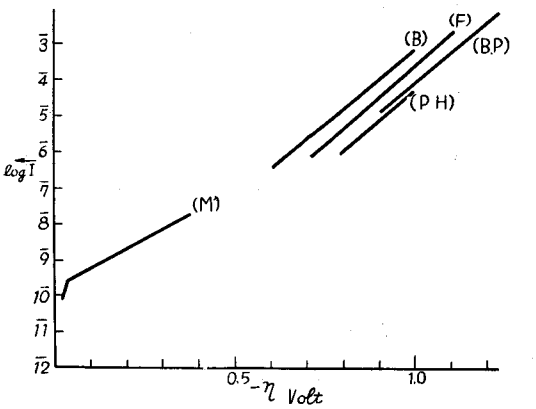
$$\eta = a + b \ln i \qquad (3)$$

の関係を見出した。 以来数多くの研究報告[2] があるが何れも (3) の直線関係を示すと共にその傾 a が約 0.5 であることを報告している。之等の研究を検討すると第1図の如く，過電圧 η が −0.7 Volt より −1.4 Volt 位迄の極めて低電位に於てのみ観測が行われていて −0.7 Volt より高電位に於ける観測は僅かに，三矢[3]，Bowden and Grew[1] があるのみであるが Bowden and Grew の実験は詳細不明である。

三矢の実験は η が −0.0205 Volt より −0.377 Volt の変域に属するものであつて η の変域は Bowden and Grew の実験の他は何れの実験とも接続しない高電位の領域に於けるものである。この研究に於て三矢は第1図に示す如く，所謂 Tafel relation を表わす (3) 式は η の全変域にあてはまるものではなく高電位に於ては直線の傾 a は 1.3 位であり，之に続く低電位域に於ては 0.3 位であることを明らかにした。

然るに J. O'M. Bockris[5] は三矢の観測の結果は次の理由で承認し得ぬと強く表明した。即ち，

(A)　三矢の実験に於ては白金陽極又は白金照合電極が機械的にくずれ，コロイド



第 1 圖

(B) : Bowden & Rideal　の実験結果
(F) : Frumkin　〃
(B.P) : Bockris & Parsons　〃
(M) : Mituya　〃

第 1 表

Worker	Condition	α	i_0 (exchange current)
Mituya	0.1 N HCl 0°C	0.21	2×10^{-10}
Jofa	0.1 N HCl 25°C	0.48	9×10^{-13}
Bockris and Parsons	0.1 N HCl 25°C	0.51	5×10^{-13}
Post and Hiskey	0.1 N HCl 25°C	0.50	6×10^{-13}

狀白金微粒となつて水銀陰極に座つているだろう。Bowden の研究によれば，このような場合には電流密度が増大する。又 Frumkin[6] も同意見である。

(B) 観測された η—$\ln i$ 関係を $\eta=0$ に外挿して得られる i_0 を比較すると第1表の如く，三矢の観測値は甚だ大であつて(A)を裏書するものである。

(C) R. G. H. Watson[7] によれば，コロイド狀白金微粒子は簡単に溶液の中に出てゆくものであつて，電導度測定用の白金黒をつけた白金極を溶液の調製に際し共存させただけで電流密度小なる時の電流の値が変動する。

(D) (A), (B), (C)により三矢の観測は純水銀陰極による測定値とは認め難い。

とした。

Bockris 等が用いている一見複雑な cell も電流の通路がある点ではコロイド狀白金粒子に対する filter があるわけではなく，又彼等が白金黒を着けた極を使用している点で危檢性は彼等の cell により多く存在すると思われるが，この問題を別にしても η が —0.7 Volt より低い電位に於ては白金陽極面積を充分大きくして分極を防ぎさえすれば多数の実験が示すように $\alpha\fallingdotseq0.5$ の関係は簡単に得られる。むしろ問題は何故彼等の cell によつて更に高電位域に於て実験を行わないで $\eta=0.7$ Volt よりいきなり $\eta=0$ に外挿値を求めようとするかであろう。

Bockris 等の cell については云う迄もないが，実験的に高電位域に於ける $\bar{I}$ を求めることは困難であつて，その一般的の理由は

(イ) 高電位に於ては(1)式で与えられる逆方向えの反応に基ずく電流 $\vec{I}$ を無視し得ぬこと。

(ロ) 微量の酸素が電極電位を著しく変動させること。

(ハ) 溶液中の酸素は水銀陰極面で Hg_2^{++} イオンを製造する為に高電位に於ける微小な水素電極反応に基ずく電流を蔽い観測不能となること。

(ニ) 又一般に観測される電流 i は(2)式で表わされる正逆両方向えの反応に基ずく $\bar{I}$, $\vec{I}$ の他に与えられた条況の下で水銀極自身が水銀イオンと平衡に達する迄 ion を製造するか，又は溶液より回収するかに従つて流れる電流の和であること。

等である。之等の中で(イ)は既に堀内，生島[8] によつて解かれた関係

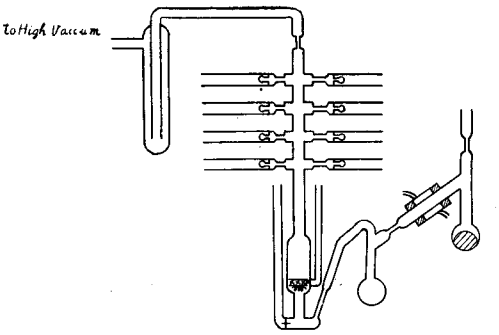
$$\vec{I}/\bar{I} = e^{\frac{nF\eta}{RT}} \qquad (4)$$

によつて

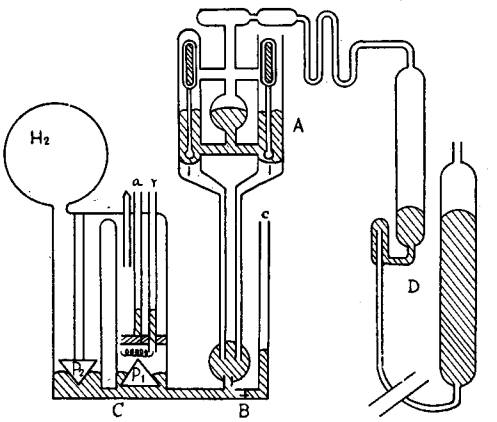
$$\bar{I} = i \times \frac{1}{\left(1-e^{\frac{nF\eta}{RT}}\right)} \qquad (5)$$

が得られる。

電気化学機構の場合 $n=1$ である。



第 2 圖 Cell A
水銀陰極用精製水銀を蒸溜仕込む直前の状態



第 3 圖 Cell B
a: 陽極 r: 照合電極 c: 陰極 p_1, p_2 プリズム

(ロ), (ハ) の困難は cell の構成に際し充分高度の真空を達成して吸着している酸素を除去すれば安定な cell を作り得る。最後の (ニ) に就いては (ロ), (ハ) を完全に除き得た時には与えられた過電圧の下に水銀極と溶液相中の水銀イオンとは遂には平衡に達し，水素電極反応に基ずく電流を求め得る筈である。

Bockris の議論に対する回答[9] は既に行われているのであるが，三矢の実験に於ける η の変域を拡張して彼等の実測変域に迄観測を拡張することが望ましい。我々はこの目的で次に述べる 2 種の実験 (a) 及び (b) を実施して Bockris の云う処が自然に沿つたものか，或は三矢の観測に際して白金の contamination が果してあつたのかを確めることにした。即ち

實驗 (a): 第 2 図に示す cell[3] の再現性を確め η の変域を極く高電位より低電位にわたるものとし，併せて種々の温度に於て観測を行い得るように長時間に及んで安定な cell を製作すること (cell A)。

實驗 (b): 第 3 図にその概要を示す所の原理的には cell A と同じであるが，全く新らしい機能として任意の過電圧に於て水銀陰極面積を任意の面積変化速度を以て直線的に増加し得るものとし，且つ外部より水素電極反応に基ずく定常電流を相殺して水銀極面を新設する際流れる電流のみを求め，これより種々の η で新設される単位面積の水銀面に吸着される charge の量を求め，η と電気的二重層の関係についての知識を深めることが可能な cell B を製作し実験すること，である。

II) 實驗材料の準備

問題が特に材料の純度に関係しているので諸材料は次の如く準備した。

(1) 硝子: cell A は並硝子及びテレックス硝子を用いて特に 2 組製作し，夫々の白金陽極も違つた質のものとする。又 cell を真空に排気する際加熱するしないの cell の寿命に及ぼす影響を注視し得るものとする。

cell B は全体として大型となり且つ水銀の移動がある為頑丈でなければならないので全体をテレックス硝子で製作し，光学硝子で作られた Prism の装着は合成樹脂 Araldite Type I[10] を用い 190°C に於て 12 時間放置融着した。

テレックス硝子に対する白金線の封入口の耐真空性は良くないと云われているが，線径が0.1 mm程度であれば注意して工作すれば漏りは認め難いし，更に封入部えは外部より純水銀を満して漏り止めとした。

硝子管は加工前に石鹸液，熱湯，クロム酸液，硝酸，蒸溜水で充分洗滌した後加工して主要部分を製作した後，アルコール，エーテル，再蒸溜水，1% 沸化水素 1/10 N 塩酸[11]，再蒸溜水にて洗滌後組立真空にして乾燥し，組立後は空気に接触させなかつた。又 cell と真空装置の間には液態酸素又はドライアイス・トラップを介してグリース，拡散ポンプ油の悪影響を防いだ。

(2) 白金： 純度 99.99% 以上と保証された田中貴金属 K.K. 製の ϕ 0.076 mm 線で織られた網及び線を使用した。

(3) 水銀： 市販品を通常の方法で扱つた後真空蒸溜し，Náray-Szabo[12] の方法で電解精製したものを 1/10 N 塩酸[11]，再蒸溜水で洗滌後 cell A，B に 2 段に蒸溜し込んだ。この蒸溜は数 mm Hg の水素気流中で行つた。

(4) 塩酸： 市販特級品を共沸混合物となし真空蒸溜して，之を再蒸溜水で稀釈使用した。

(5) 水素： 電解水素を乾燥した後長さ 50 cm にわたり Pd-Asbestos を詰めた 300°C の炉を通過させた後に液酸トラップを通して貯え使用した。

(6) 蒸溜水： 水道水をイオン交換樹脂により精製したものを全硬質硝子製蒸溜器により 2 段に蒸溜して，第 1 段のものを蒸溜水，第 2 段のものを再蒸溜水として用いた。

III) 實驗方法

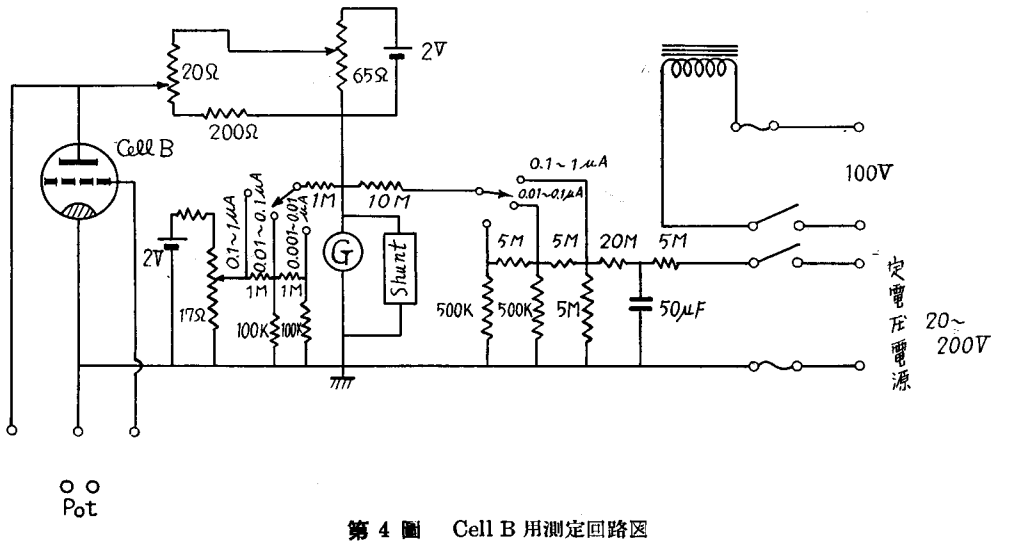
實驗 (A)： cell A, B により η—$\ln \bar{I}$ の関係を求める実験を実験 (A) と名付け，cell A によつては 0°C に於て，cell B によつては室温 27～30°C で実施した。

cell に水銀 1/10 N 塩酸を蒸溜し込む為の操作は Reference[3] に詳細を述べてあるが，今回は Tap Grease に Dow Corning 製の Silicon Grease を用いた為に (1) に述べた如く，液酸トラップが入つている為に蒸溜 2 段で仕込んだ点が異る。例えば cell A に水銀を仕込む前の状態は第 2 図に示されている。突沸を防止する為に塩酸の場合には赤外線ランプ照射の下に表面蒸発によつた。又真空ガス抜操作中に水素で洗う方法を併用した。

真空度に関しては電離真空計を持たないので Mac Leod により 10^{-6} mm Hg 以下にしたとしか云えないが，特に排気速度の大きなブースターポンプ[12] を油拡散ポンプの前においている。

白金封入部は排気中加熱しても損傷されなかつた。以上の他は Reference[3] と全く変りがない。

實驗 (B)： 特別の機能を有する cell B の概要は第 3 図に示してあるが全体及び主要部を写真で示す (回覧)。又実験 (B) に対する電気回路は第 4 図の通りである。cell B に於ては第 3 図 A 部の弁 V_1, V_2 を別個に或いは同時に電磁石により回路開閉器と連動して開閉することが出来る。水銀が A 部より C 部に細口を通つて流れる速度 (cc/sec) は A，C 間の圧力差で定まるから，この圧力差を任意に選び得る水銀落下兼吸い上げ装置の位置で流出速度は自由に選び得る。一定速度で細口を経て C 部に流れ込む水銀は，同一断面積を有するが夫々同一寸法に作られた互いに逆向き並行に設置された Prism を有する別個の cell compartment に極めて徐々に (水銀面が波立たぬ程度) 流れ込む。然るに compartment の片一方のみが陰極であるように製作されているから陰極では面積が刻々増大する。然るに 2 個の compartment は同一断面を

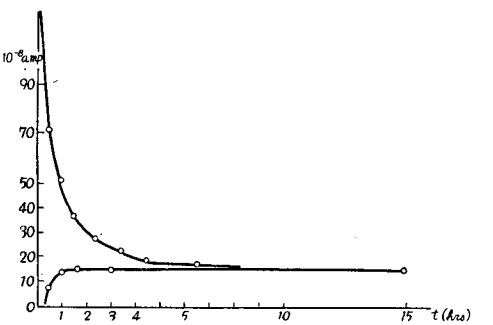


第 4 圖　Cell B 用測定回路図

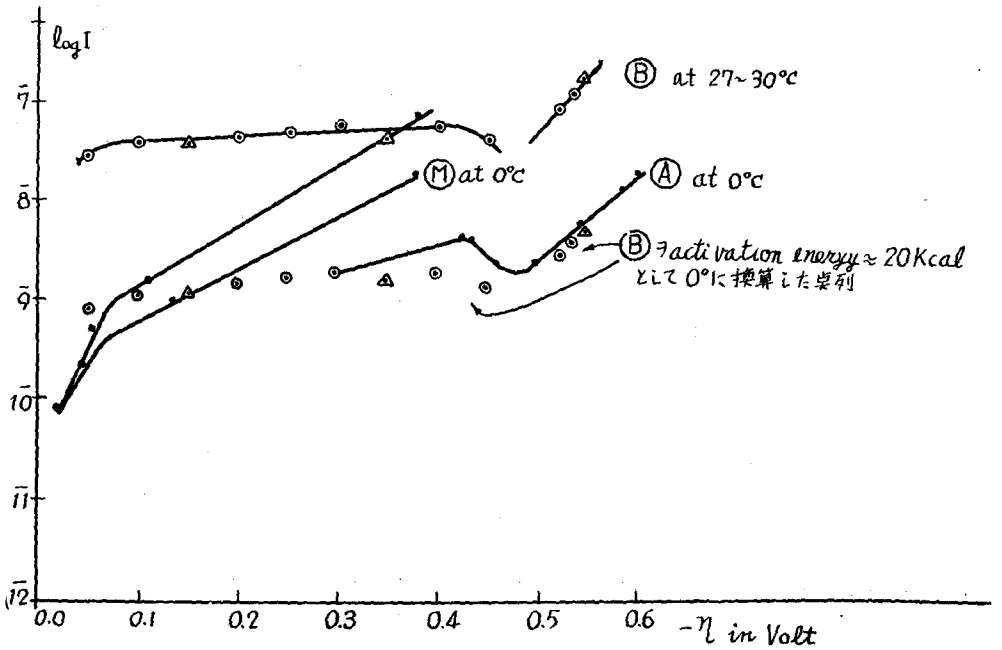
有する Cylinder に同寸法の直角 Prism が set されているので volume rate 一定で水銀が流れ込めば水銀面の上昇速度が一定となり，又陰極面積の増加速度も一定となるから簡単に cathetometer で水銀面の上昇速度を注視記録すればよい。又定常（電極反応に基ずく）電流は当初に消去しておけばよい。Galvanometer に週期の長いのを使用すれば一点で静止している電流を観測し得る筈であり，この電流の方向大きさを種々の η で測定すれば電極の微分電気容量或いは場合によつては水銀面を充電する ion の正体を知る手がかりが得られることになる。

IV) 實驗結果

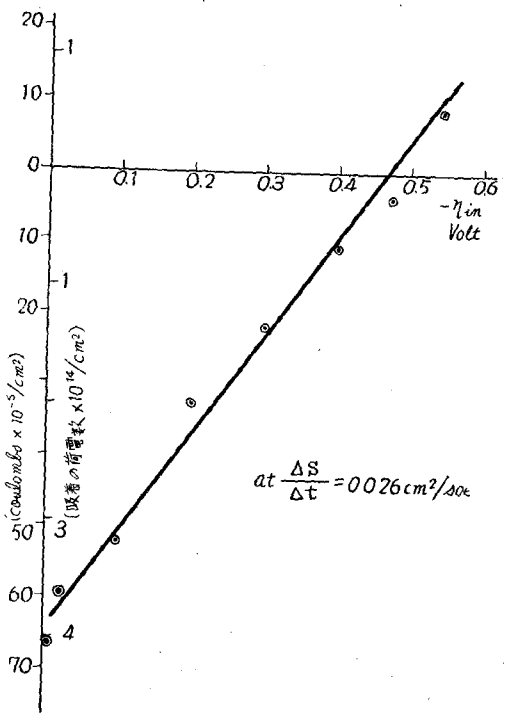
実験は未だ終了したと云う段階に至つていないが，cell A 及び B により 0°C 及び 27～30°C で行われた実験 (A) を三矢の観測値及び Bockris 等の観測値と比較して第 6 図に示す。又第 5 図には緒論 (ニ) 項に述べた如く，水銀と水銀イオンの平衡に関する推論の妥当性を示す処の観測値を例示する。之等は特定の η の値に陰極をおく際に電位の変化が高電位→低電位であつたか，或いはその逆であつたかによつて電流が時間と共に変化し遂には η によつて定まる一定値に収斂する有様を明瞭としている。この結果は若しも低電位域迄も測定が行われていたならば三矢の cell は Bockris 等の cell 同様に低電位域で $\alpha=0.5$ を与えたであろうことを示すものであつて水銀面がコロイド状の白金によつて蔽われる事実は認め得ない。又従来観測が行われなかつた高電位域に於ては簡単な $\eta-\ln \bar{I}$ 間の直線関係は成立しない。cell B による 27～30°C の観測値を cell A による 0°C に於ける観測値に比較する為 Bowden による Activation energy の値 20 Kcal を用いて plot すると cell A, B の双方の観測値は調和しているばかりでなく，又三矢の観測値をもほぼ再現する。



第 5 圖


log I
Ⓑ at 27~30°C
Ⓜ at 0°C
Ⓐ at 0°C
Ⓑ ヲ activation energy ≈ 20Kcal
として 0°に換算した点列
-η in Volt

第 6 圖


-η in Volt
at ΔS/Δt = 0026 cm²/sec

第 7 圖

この点より $\eta=0$ の i_0 なるものは何を表わすものか検討を要し，少くとも高電位変域に於ての Bockris の論法を低電位領域迄無制限に拡張してよいことにはならない。

実験(B): cell B により η の広い変域にわたつて観測された水銀面の拡張に際し流れる電気量の測定値は第7図に示す通り，実験(A)と極めて調和した結果を与える。

即ち高電位に於ては新設水銀面は全体として陰イオンが陽イオンより数多く蔽つて居て，Bockris 等の測定電位に迄電位を下げれば陽イオンの蔽い方の方が多くなると云う事実がある。このことは高電位域と低電位域では η—$\ln \bar{I}$ の関係は違つたものとなるのが，自然であることを物語るのみでなく $\eta=0.5$ Volt を境にして，水銀の水素電極反応機構が変化すると解し得る。

V) 結　　論

Bockris の論難に対する拡張した実験による検討結果は直接批判の対象となつた三矢の実験結果[3]の方が自然に近いものであつたことを明らかにした。又 Bockris が主張するコロイト状白金微粒子による水銀極の contamination は η—$\ln \bar{I}$ の関係を at random にとつた測定値の再現性の点よりも否定される。

吸着イオンの符号，量に関する知識から η の変域を陰イオンの吸着が多い変域と陽イオンの吸着が多い変域に区別することが出来，η—$\ln \bar{I}$ 関係の不連続性は当然あつてもよいことを示した。水銀の単位面積にある原子の数は 1.09×10^{15} ケと計算されるから原子1個に ion 1 個が吸着する場合にはその電気容量は 175 μCoulom/Volt と計算される。実測値は第7図に示す通りである。容量0の点でイオンが全く吸着していないのか正負同数が吸着する為に0なのかはこの実験からは何も云えない。けれども吸着する場合により多く吸着した ion の数は求め得る。

我々の研究は実験方法の確定をみたばかりであるが，今後過電圧を与えられた電極に於ける ion の吸着と云う点を追求することが課題であると考える。

終りに本実験の遂行に当り測定用具一式を貸して戴いた触媒研究所長堀内寿郎教授，非球面硝子，プリズム等を希望通り試作御恵贈下さつた日本光学長岡社長，又カセトメーターを貸して下さつた武蔵大学玉虫，依田両教授に深甚の謝意を表する。

文　　献

1) Tafel, Zeit. physik. Chem. (1905), **50**, 641.
2) Bowden & Rideal, Proc. Roy. Soc., (1928), A **120**, 59.
Frumkin, Diss. Faraday Soc., (1947), No. 1, 57.
Bowden, Proc. Roy. Soc., (1929), A **126**, 107.
Bockris & Parsons, Trans. Faraday Soc., (1949), **45**, 916.
Post & Hiskey, J. A. C. S. (1950), **72**, 4203.
3) A. Mituya, I. P. C. R., Tokyo (1940), **19**, 142.
J. Horiuti & A. Mituya, J. R. I. Catalysis, Hokkaido Univ. Vol. II, No. 1, 79 (1951).
4) Bowden & Grew, Diss. Faraday Soc., (1947), No. 1, 86.
5) Bockris, J. R. I. Catalysis, Hokkaido Univ. Vol. II, No. 2, 105 (1953).
6) Frumkin, Acta Physicochim., (1943), **18**, 34.
7) R. G. H. Watson, Euoted by Bockris, Parsons and Rosenberg Trans. Faraday Soc., (1951), **47**, 766.
8) Horiuti & Ikushima, Proc. Imp. Akad. Tokyo (1939), **15**, 39.
9) Horiuti, Keii, Mituya, J. R. I. Catalysis, Hokkaido University, Vol. II, No. 2, 107 (1953).
10) Araldite Type I, Poly-Aryl-Aethylenoxyed.
11) 1/10 N 塩酸，cell へ仕込む為の純品である。
12) S. Dushmann, Scientific Foundation of Vacuum Technique, page 229. Fig. 5.