



Title	水銀水素電極面の荷電量について
Author(s)	延與, 三知夫; EN'Y0, Michio
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 11, 16-25
Issue Date	1955-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22463
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_P16-25.pdf



水銀水素電極面の荷電量について*

延 興 三 知 夫

On the Electric Charge of Hydrogen Electrode of Mercury

Michio EN'YO

Abstract

Electricity required to charge up new surface of hydrogen electrode of mercury was determined by observing the current through a mercury drop kept at constant electrode potential in 0.1 N or 0.01 N HCl at different increasing rate of its surface area, the contribution of ionization of mercury or of neutralization of mercury ion to the current was eliminated by keeping the solution preliminarily in electrochemical equilibrium with an auxiliary electrode kept at the same electrode potential to that of the mercury drop, the current was found to vary linearly with the increasing rate of surface area, the inclination being taken the charge in question, the above observation was conducted at different constant overvoltage from 0.15 to 0.55 volts.

The discontinuous increase of the charge with overvoltage at the similar condition previously reported by Honda was not reproduced.

The present results was qualitatively in coincidence with the Philpot's one, obtained by means of dropping mercury electrode neglecting the electrolytic current, the slope 18.2μ coulombs/cm². volt of electric charge against overvoltage in the present result being somewhat smaller than Philpot's value 21.7.

緒 言

電気化学工業の発達と共に、電極反応の基礎的研究が多くの人々によつて進められて来たが、なかでも最も簡単な水素電極反応が詳細に研究されて来た¹⁾。

1930年以前、水素電極反応は所謂“過電圧現象”として現象論的に記述されるに止まっていたが、其の後、重水素の発見及びその応用によつて、触媒反応と同じく、反応速度論的に、より詳細に研究される様になつた。

堀内等²⁾は水素電極反応



は次の二群の陰極金属

* 北海道大 理學部 大学院 化學科 卒業論文

a) Pt, Ni, Ag, Au, Cu, Pb (アルカリ性)

b) Hg, Sn, Pb (酸性)

により(1)式が夫々、吸着水素原子 $2\text{H}(\text{a})$ の再結合, $2\text{H}(\text{a}) \longrightarrow \text{H}_2$, 又は吸着電離水素分子, $\text{H}_2^+(\text{a})$ の中和



を律速段階として起るとする機作を提出し、前者を接触機作 (*Catalytic mechanism*), 後者を電気化学機作 (*Electrochemical mechanism*), と名付けた。

その主な実験的根拠は、重水素電解分離係数 (*Separation factor*) が上記二群の金属によつて、7又は3になる^{3),4)} ことにあつた。その後の多くの理論的並びに実験的研究により、(1)式が上記2つの機作によつて起るとする二路説 (*Dual theory*) は一般に認められるに至つたが現象の定量的記述については未だ幾多の問題を残している。特に電気化学機作については、その理論的計算結果⁵⁾ が半定量的に実験結果と一致はしているが、より直接的な、中間体 $\text{H}_2^+(\text{a})$ の証明に於て不確実な点が残されている。

(2)式が律速的になつている電気化学機作に於ては、吸着電離水素分子 $\text{H}_2^+(\text{a})$ を(1)式の左辺から作る操作



は實際的に平衡になければならない。従つて左辺に金属電子を含むこの平衡関係により、低過電圧の時には $\text{H}^+(\text{a})$ が、高過電圧の時には $\text{H}_2^+(\text{a})$ が、夫々電極表面に多く、而も一方の状態から他への転移はある電位で不連続的に、即ち、第一次相変化の型で起ることも予想される。そうすれば、単位面積の電気二重層新設に要する電気量 K

$$K = \epsilon \{ N(\text{H}^+) + 2N(\text{H}_2^+) \} \quad (4)$$

は過電圧変化に伴ない不連続的に変化する。ここに、 $N(\text{H}^+)$, $N(\text{H}_2^+)$ は単位面積にある $\text{H}^+(\text{a})$ 及び $\text{H}_2^+(\text{a})$ の数を夫々表はす。

堀内等⁶⁾ は水銀滴下電極を用いて K と過電圧 $-\eta$ との関係調べたが、水素電極反応を之と同時に起る水銀電極反応から分離して観測する点に於て不充分であつた。本多⁷⁾ は、電極電解質の純製をした他、電極を水銀電極反応について平衡に保つことによつて、水銀電極反応による部分を除くことに注意して実験を行い、第4図(3)の結果を得た。即ち、 E は $-\eta$ と共に直線的に増加するが、 $-\eta = 0.35$ volt 附近で不連続的に上昇する。

高石及び宮原⁸⁾ はこの不連続的変化を理論的に検討し、これが、 $\text{H}^+(\text{a})$ と $\text{H}_2^+(\text{a})$ との協力によつて起るとすると、 $\text{H}^+(\text{a})$ と $\text{H}_2^+(\text{a})$, 及び $\text{H}_2^+(\text{a})$ 同志の相互作用のエネルギーが、量子論的に受入れられない程大きくなる事を指摘した。

本実験は、この不連続的変化を再検討せんとしたものである。

§1. 実験の原理

一定の電位に保つた水銀滴下電極に流れる電流 i は、水銀滴の表面積を a 、表面積拡張速度を \dot{a} 、単位面積に流れる電解電流を i_0 とすれば次の様に表わされる。

$$i = i_0 a + \left(\frac{\partial i}{\partial \dot{a}} \right)_a \cdot \dot{a} \quad (5)$$

ここに $\left(\frac{\partial i}{\partial \dot{a}} \right)_a$ は電極の単位面積を新設するに要する電気量であつて、若し、電解電流 i_0 が \dot{a} に無関係であつて、 $H^+(a)$ 及び $H_2(a)$ が電極面にある帯電体のすべてであるならば、(4)式の K と同等になる。この量を、それに相当する素子荷電の数 E で次の様に表わす。

$$E = 6.25 \times 10^{18} \left(\frac{\partial i}{\partial \dot{a}} \right)_a \quad (6)$$

上式により、水銀を知れた各一定速度及び過電圧で毛管から流し出し水銀滴として生長させ、一定表面積に達した時の電流を測れば、その過電圧に於ける E が得られる。水銀滴が成長を始めてから電流測定又は落下までの時間を夫々 t 又は τ 、水銀滴の容積を v 、落下する時の v_0 とし、水銀滴が完全な球形であるとすれば⁹⁾、 \dot{a} は $a = 4\pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3}$ から次の様に算出される。

$$\begin{aligned} \dot{a} &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \cdot \left(v_0 \frac{t}{\tau} \right)^{-1/3} \cdot \frac{v_0}{\tau} \\ &= 4.837 \left(\frac{v_0^2}{\tau^2 t} \right)^{1/3} \end{aligned}$$

t/τ をどの様にするかは任意であるが、本実験では全測定を通じて $t/\tau = 0.8$ としたので次式が成立つ。

$$\dot{a} = \frac{5.207 v_0^{2/3}}{\tau} \text{ (cm}^2\text{/sec)} \quad (7)$$

従つて、各一定過電圧に於て i 、 v_0 、及び τ を測つて E が決められる。

§2. 試薬の精製

水 銀； 通常の方法*によつて精製した後、減圧蒸溜を2回、更に真空蒸溜を1回行つた。

電解質溶液； 分析用塩酸(鹿印特級)を僅かに熱して、出て来る塩酸ガスを再蒸溜水に吸収させ、之を再蒸溜水又は電導度水で稀釈して濃度を0.10 N又は0.010 Nとした。電解槽を組立てた最初は、測定を行う過電圧の最大値に2日間程度保つて電解的に精製した。

水 素； 電解水素を一度アルカリ性ピロガロール溶液を通した後再蒸溜水で洗い、0.1 N塩酸中を一度通してから用いた。

* 例えば、鯨島“物理化学実験法” P 137.

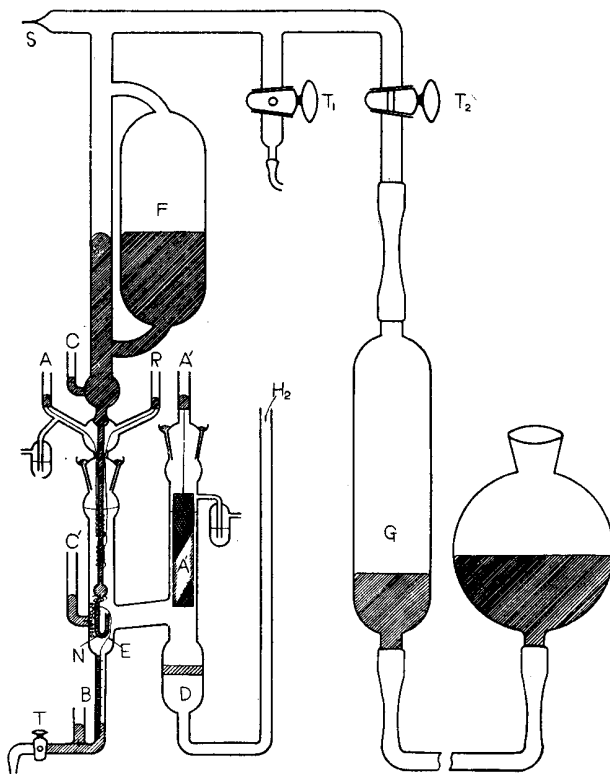
§3. 実験の装置

装置は第1図に示す様に本多⁷⁾の用いたものと大体同じであつてH型の電解槽と、その左枝に摺合せて接合される滴下水銀電極とから成る。

Cは硝子の毛管Nを通り、上の方に曲げられたNの端から溶液中に流れ出して水銀滴を作る水銀陰極を、AはCに陰分極を与えるための陽極を、Rはその陰分極を測るための照合電極を夫々示す。Nの先の水銀噴出孔は径約0.2mmであつて、一定圧で押出される水銀に抵抗を与えるためにその直ぐ下の毛管を特に細くしてある。

A及びRは何れも径0.1mm、長さ約7cmの白金付けした白金線である。Cはその電位をC'と同じに保つて、溶液中の水銀イオンを所定過電圧に於て水銀極と平衡にある様な濃度に保つための保護陰極であつて、水銀鍍金してCの周囲に螺旋状に巻いた径0.5mm長さ約20cmの金線である。

A'はC'の対極として用いる大面積の白金付けした白金網で、下から硝子濾板Dを通じて水素を吹込み可逆水素電極として働く様にしてある。



第1圖

本多の装置との主な違いは、本多の場合、水銀滴がNの先からBに、各電極から全く離れて落ちるようになっていたのに対し、この場合には、一端をNの上部の硝子管に固定し他端をBに浸けた径0.3mm長さ約7cmの水銀鍍金した白金線Eを伝わつて落ちることである。この方法により、水銀滴はC、C'及びBと共にいつでも一定電位に保たれ、分極されない水銀滴の様に水銀イオンを溶液中に放出*しないのみならず、一定の大きさに達するとこの白金線に捕へられるため、後に述べる様に実際、 v_0 が過電圧の如何を問わず一定に保たれる。

* 水銀がイオン化し、金属水銀に電子を置去りにしてその電位を下げれば、水銀のイオン化は直ちに止つてしまう様に思われるかも知れないが、水素電極反応はこの状況に於て必ず起るから、金属水銀の電位が下れば(1)式が起つて電位の變化を帳消しにし、結局、兩電極反応が同時に平衡に達するまで水銀の溶解は進行する。

触 媒

装置は G の部分以外を空気恒温槽に収め、 $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ に保つた。

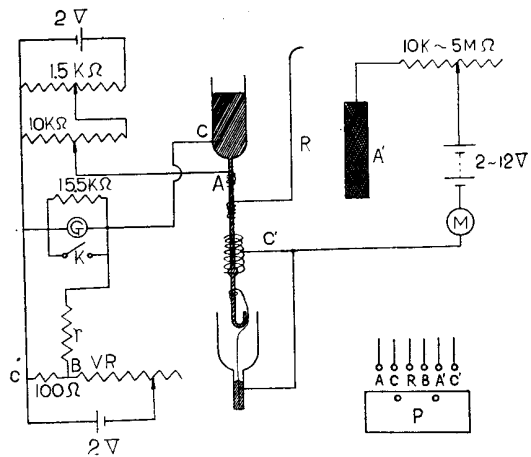
§ 4. 測定 の 準備

装置は次の様にして第 1 図の状態にした。先ず水銀極を、第 1 図の右側を下にした位置に置いて F に水銀を入れ、毛管 N の先に摺合せの蓋を付けて気密にし F を加熱して S から充分排気した後、S を封じ切つて之を第 1 図の位置に直し、 T_1 から水素を入れ、或いは同じ口から水流ポンプで引いて水銀上部の空間及び G の内部を水素で洗い、G の大部分を水素で充した。この様にして出来上つた水銀極に電解質溶液を入れた電解槽を摺合せで取付け、T 及び D から水素を吹込み、電解質溶液中に溶け込んでいる空気を除いた。次に T からの水素吹込みを止めて D からのを続け、C'、C 及び B を連結して陰極とし、A' を陽極として一定電流を流す。その間、R に対する C' の電位を測り 3 乃至 6 時間の後、その値が一定になつた時、次節に述べる様にして水銀を滴下し、水銀滴えの電流の測定を行つた。

§ 5. 測定 方法

前節の様に準備した後 G の水銀面を上げ、水銀極に於ける水素圧を適当な大きさにして水銀滴を一定速度で落とし始める*。次に C の結線を C'、B から外して第 2 図の様になし、 $10\text{ k}\Omega$ の摺動抵抗を動かして、R に照合した C の電位を C' のと等しくする。この様にして水銀滴を 5 秒乃至 25 秒に 1 滴の各一定速度で落しながら $t/\tau = 0.8$ の時の電流を第 2 図に示す回路により補償法によつて測定した。この様にして一定過電圧に於ける測定を行い、次に約 30 mV の間隔で過電圧を上げ又は下げて行つて繰返し測定を行つた。

r は抵抗値既知の固定抵抗 ($1,082\text{ M}\Omega$) で、V R を調節して G により正しい補償をした後、r と G とを直列にした回路の両端 B・C 間の電圧を P で測り補償電流を算出する。ガルバノメーター G は、週期 9.5 秒、線輪抵抗 $572\ \Omega$ 、臨界制動抵抗



第 2 図

- G; ガルバノメーター
- K; 電 鍵
- M; 電 流 計 $10 \sim 300\ \mu\text{A}$
- P; 電位差計
- r; 固定抵抗 $1,082\text{ M}\Omega$
- VR; 摺動抵抗 $1 \sim 50\text{ k}\Omega$

* N の先の水銀噴出孔の先の径は約 0.2 mm であつたから、水銀の界面張力による壓力の最大値は、水銀と鹽酸溶液との界面張力を、 360 dyne/cm として $4 \times 360 / 0.02 \times 12.6 \times 980 = 5.8\text{ cm Hg}$ となる。噴出孔の直ぐ下に作られた狭い部分にかかる水銀壓は 40 cm Hg 以上であつたから噴出に對する水銀の有効壓、従つて流出速度は、水銀滴が N の端を離れた瞬間に一割程度落ちる丈であるから、後に述べる噴出速度に之が及ぼす誤差は無視した。

水銀水素電極面の荷電量について

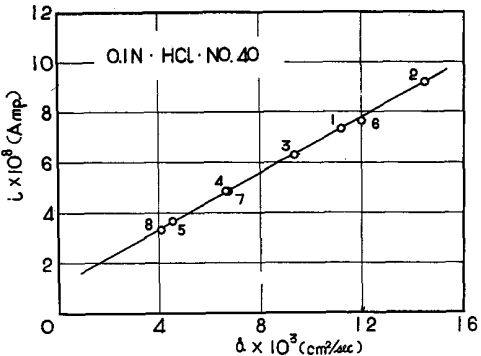
15500 Ω, 感度 2.9×10^{-10} Amp. のものである。

補償による i の測定は次の様にして行つた。水銀滴成長開始直後、補償されている G の振れは一旦負となつた後零点に戻るが、その時 K を閉ち、 0.8τ の時間 t に再び之を開くと、その時の G の動きから補償電流の過大過小が知られるから、補償電流をいろいろに変えて、之を数回繰返すことにより正しい補償、従つて i を測定した。 τ が 20 秒程度の時には K を開いたままでも、充分の精度で補償による i の測定をすることが出来た。

前記の様に、水銀鍍金した白金線 E を用いた結果、水銀滴の大きさは前に述べた様に、本実験の電位及び滴下速度の範囲内では実験誤差以内で等しかつた。水銀滴の容積 v_0 は、予め補正した目盛管 B の一定容積を充す数から算出され、0.0018 cc 程度であつた。

この v_0 と τ との値から (7) 式により \dot{a} を算出し、これに対して i を plot すると良好な直線が得られる。その一例を第 3 図に示す。この勾配から (6) 式により E が算出される。勾配決定の誤差は約 3% である。

測定準備に於て、一定電流で電解する時間を 3 時間程度にしても、10 時間若しくはそれ以上にしても、 E の値は実験誤差以内で一致することが確かめられた。そればかりでなく、同一過電圧に於ける E は過電圧を上げて行つて測つても、下げて行つて測つても、0.10 N 塩酸では $\pm 5\%$ 程度、0.010 N では $\pm 7\%$ 程度の実験誤差以内で一致していた。



第 3 圖 各點の數字は測定順序を示す

§ 6. 実験の結果及び考察

塩酸の濃度 0.10 N で得られた結果を第 1 表及び第 4 図に実線で、0.010 N での結果を第 2 表及び第 5 図に実線で夫々示す。過電圧 η は同一溶液中の水素分圧 1 気圧の可逆水素電極 R に照合した値である。各図の示す様に、0.10 N 塩酸では過電圧範囲 0.15 乃至 0.55 volt, 0.010 N 塩酸では 0.20 乃至 0.55 volt で本多の得た様な不連続的变化は、実験誤差以内で認められなかつた。

Philpot¹⁰⁾ は水銀滴下電極を用い、塩酸を電解質溶液として、本実験とはかなり異なつた方法により二重層容量の充電に要する電気量を 25°C で測定した。0.161 N 及び 0.0098 N 塩酸での結果を夫々第 4 図及び第 5 図に点線で示した*。第 4 図鎖線は本多の結果である。

以上の比較から次のことが言える。

(1) Philpot の E は本実験及び本多の実験より稍大きい。

この原因は、Philpot の実験では滴下水銀電極の全電気量を、滴下した水銀滴の全表面積に割付けて E を出しているために、電解電流をも測り込んでいることに歸せられる。本実験

触 媒

第 1 表 0.10 N · HCl · (20°C)

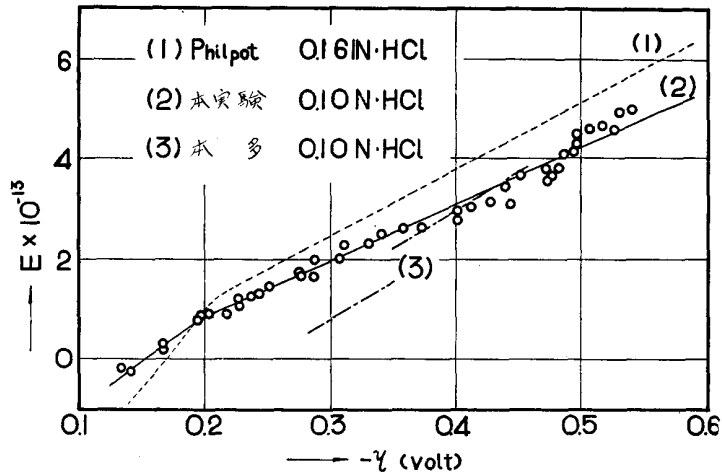
No. は測定番号, i_e , t_e は夫々, 水銀イオンを平衡濃度に近づける為に, A' から C' へ流す電流及びその時間, $-\eta$ は過電圧, E は単位面積の二重層を新設するに要する電気量の測定値を夫々示す。

No.	i_e (μ A)	t_e (時間)	$-\eta$ (mV)	E (素子荷重の数/cm ²)
2	500	4.2	311	2.27×10^{13}
4	200	6.7	287	1.98
6	80	4.4	252	1.46
8	34	4.3	227	1.20
10	13.8	3.8	197	0.88
12	5.5	3.9	167	0.29
14	2.0	12.4	141	-0.26
16	1.6	3.8	133	-0.18
17	4.2	3.7	167	0.17
18	12	3.3	203	0.91
19	31	2.5	237	1.24
20	75	2.1	275	1.72
3	55.5	19.5	495	4.15
5	22	5.0	429	3.15
8	5.0	3.5	341	(2.5)
10	1.8	2.8	286	1.64
12	0.6	2.8	218	0.9
13	82	16.5	532	4.95
14	52	6.6	507	4.60
15	32	2.9	478	3.66
16	20	3.4	452	3.67
18	4.4	3.1	359	2.6
19	2.7	5.0	331	2.30
20	1.65	14.8	306	2.00
21	1.05	3.4	277	1.7
22	0.65	3.1	243	1.31
23	0.46	3.1	228	1.05
24	0.30	3.6	194	0.72
26	8.5	3.5	401	2.78
27	15	13.8	444	3.10
28	25	2.3	474	3.57
30	55.5	3.3	527	4.60
31	30	1.9	487	4.1
33	28.4	2.3	373	2.62

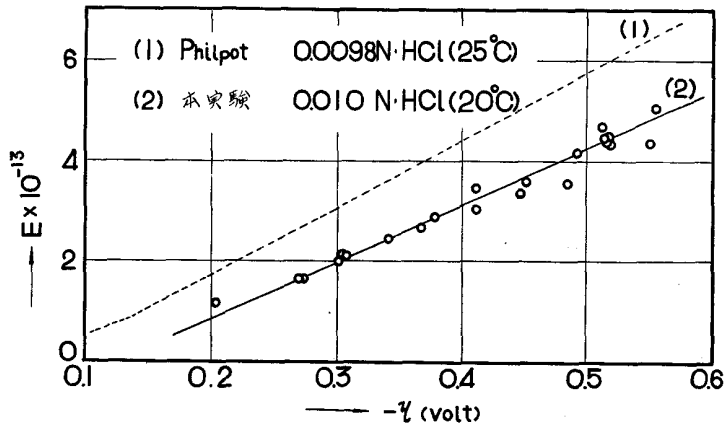
水銀水素電極面の荷電量について

No.	i_e (μA)	t_e (時間)	$-\eta$ (mV)	E (素子荷電の数/cm ²)
34	46	2.7	402	2.94
36	160	5.5	498	(4.5)
37	220	5.8	541	5.0
38	120	4.8	518	4.67
39	60	3.3	488	3.81
*40	29	2.8	440	3.46
41	16	15.4	413	3.0
42	46	2.8	473	3.8
43	65	3.9	497	4.3

* 例として、第3圖に示した。



第 4 圖



第 5 圖

第 2 表 0.010 N · HCl · (20°C)

No.	i_e (μA)	t_e (時間)	$-\eta$ (mV)	E (素子荷電の数/cm ²)
1	11	18.5	520	4.36×10^{13}
2	(74)	6.2	518	4.67
3	30	6.4	518	4.47
4	15	7.7	492	4.16
5	7.0	5.1	452	3.59
6	3.5	5.0	412	3.03
7	1.7	6.0	368	2.67
8	(0.8)	7.4	311	2.05
9	(0.45)	4.7	270	1.64
10	0.6	8.9	309	2.1
11	(0.35)	12.8	205	1.15
12	0.45	5.7	274	1.64
13	0.57	6.2	302	2.0
14	1.0	12.3	341	2.46
15	1.8	8.1	379	2.87
16	3.2	16.3	411	3.44
17	5.5	5.4	447	3.34
18	10.0	5.3	485	3.54
19	17	12.1	518	4.36
20	29	4.9	551	4.36
21	15	18.2	514	4.46
22	32	6.8	556	5.1

で $\left(\frac{\partial i}{\partial a}\right)_a$ を取る代りに、電解電流を無視して $i = K\dot{a}$ とし、 i/\dot{a} から E を出して見ると、0.10 N, 0.010 N の両者とも、 $\left(\frac{\partial i}{\partial a}\right)_a$ を用いた場合よりも、各電位で大きな E の値が得られ、 E の $-\eta$ に対する勾配も約 10% 大きく約 $20 \mu\text{coulomb/cm}^2 \cdot \text{volt}$ となる。

(2) 0.10 N, $E=0$ に於ける $-\eta$ の値を各実験結果から内外挿すると、本実験並びに Philpot の実験では 0.16 volt 附近になるが、本多の実験では 0.25 volt 附近になる。

(3) 本実験の E と $-\eta$ との関係と、Philpot のとの違いは、0.10 N でも 0.010 N でも定性的に同じであるが、 E の差は 0.10 N の場合より 0.010 N の方が大きい。

* Philpot の実験では、電位は同一溶液中の鹽化銀電極に照合しているので、鹽化銀電極及び可逆水素電極の電位に関する次記 Nernst の式に従って本実験の目盛に換算した。標準水素電極に対する電位 E_h は次式で與えられる。

$$a) \text{ 水素電極 } E_h = \frac{RT}{F} \ln(\text{H}^+) - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}$$

$$b) \text{ 鹽化銀電極 } E_h = E_o - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

$$E_o = 0.223 \text{ volt (25°C, Scatchard)}$$

水銀水素電極面の荷電量について

(4) Philpot 及び本多の, E の $-v$ に対する勾配は略同程度であるが, 本実験のはそれより稍小さい。本実験の 0.10N, 0.010 N に於ける勾配は実験誤差以内で等しく, $18.2 \pm 1 \mu \text{ coulomb/cm}^2 \cdot \text{volt}$ である。三者の勾配を第 3 表にまとめる。

第 3 表

実験者	塩酸濃度 (N)	E の $-v$ に対する勾配 ($\mu \text{ coulomb/cm}^2 \cdot \text{volt}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
Philpot ¹⁰⁾	0.161	21.7 ± 0.5	25
	0.0098	21.7 ± 0.5	25
著者	0.10	18.2 ± 1	20
	0.010	18.2 ± 1	20
本多 ⁷⁾	0.10	(23)	(19)

§ 7. 結 語

小さい過電圧に於ける水銀水素電極の実験的研究は技術的困難のため甚だ少なく, 而も, 一般的に承認されている結果は殆んどないと云つてよい。然しその知見は水銀水素電極反応の機作を確立するために決定的に重要なので今後大いに開拓しなければならない。然し著者の実験した範囲では, 本多の不連続現象が再現されなかつたことは確かである。

本実験結果から, 電極面上の H^+ (a) 及び H_2 (a) の統計力学的諸量を算出し, それ等によつて実験に問い得る結論を引出すことが出来るが, それは次の機会にゆずる。

本研究に対し終始御指導を賜つた堀内教授はじめ教室の方々, 又製図を引受けられた加賀谷和夫氏に謝意を表す。

参 照 文 献

- 1) 例えば, 堀内壽郎, 化学実験学 I, “水素電極反応” (1941); J. O'M. Bockris, Chem. Revs., **43**, 525 (1948).
- 2) J. Horiuti, G. Okamoto and K. Hirota, Sci. Pap. I.P.C.R. (Tokyo), **29**, 223 (1936).
- 3) J. Horiuti and G. Okamoto, Sci. Pap. I.P.C.R. (Tokyo), **28**, 231 (1936).
- 4) M. Rome and C. F. Hiskey, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5207 (1954).
- 5) J. Horiuti, T. Keii and K. Hirota, J. Res. Inst. Catalysis, **2**, 1 (1951).
- 6) J. Horiuti and K. Hirota, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 228 (1938); 三矢篤, 昭和十四年度北大卒業論文 (1939).
- 7) 本多辰也, “觸媒”, 第 3 輯, 39 (1948).
- 8) K. Miyahara and T. Takaishi, J. Res. Inst. Catalysis, **3**, 45 (1954).
- 9) G. S. Smith, Trans. Faraday Soc., **47**, 63 (1951).
水銀滴を寫眞によつて實測した表面積の値と, 球形とした時の値との違いは, v_0 が 0.002 乃至 0.003 cc 程度では約 1.5% である。又本実験での最も大きい滴について實測すると, 回轉楕圓体の長軸と短軸との比は最大約 4 對 3 で, その時の表面積の, 球形とした時との違いは約 1.8% である。
- 10) J. S. L. Philpot, Phil. Mag., **13**, 775 (1932).