



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水素電極反應に於ける“geometric factor”と“electronic factor”について
Author(s)	及川, 充
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 1-7
Issue Date	1955-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22469">https://hdl.handle.net/2115/22469</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P1-7.pdf



# 水素電極反應に於ける “geometric factor” と “electronic factor” について

及 川 充  
(東京大工学部)

水素原子の接触再結合が律速素反應となる水素電極反應を考える。

ここに “geometric factor” とは金属原子間距離が水素の活性化吸着熱に及ぼす影響<sup>1)</sup>, 毒物吸着よによる接触触媒点の減少<sup>2), 3)</sup>, 吸着水素原子相互間の反撥作用等の幾何学的要素が電極反應に及ぼす効果を総称し, “electronic factor” とは金属の電子構造と水素の活性化吸着熱の相関性が電極反應に及ぼす効果を総称する。

金属表面での触媒作用を考える場合, 金属表面の状態は内部の電子構造状態に等しいものと近似する。銅-ニッケル合金では原子組成銅 60% 以上で  $d$ -空孔が消滅する<sup>4)</sup>。各種の原子組成の銅-ニッケル合金の水素過電圧は,  $d$ -空孔存在中は低く  $d$ -空孔数の変化にほぼ比例して変化する。銅組成 60% 以上となり  $d$ -空孔が消滅すると過電圧は急激に上昇し, 純銅の過電圧に収斂する。

パラ・オルト水素転換反應に対する銅-ニッケル合金の活性度は  $d$ -空孔存在中は高く,  $d$ -空孔の消滅とともに極度に減少する。

添加物の水素過電圧に対する影響は吸着毒物による接触触媒点の減少によるものと, 水素電極反應の活性化エネルギーに関係するものの二種が考えられる。

銅-ニッケルの合金は全率固溶体をなし, 超格子構造の無い面心立方格子を作る。Mott, Jones<sup>5)</sup> による Bloch の近似で金属の電子構造を扱えば  $d$ -電子と  $s$ -電子は異なる帯を形成し, 銅原子はニッケル原子よりも 1 個電子を多く持っているから銅-ニッケルの置換型固溶体で 1 個のニッケル原子を, 1 個の銅原子で置きかえた場合格子は変わらずに余分の電子が合金全体に附加されたと考えられる。ニッケルでは 9.4 の電子が  $d$ -帯に, 0.6 の電子が  $s$ -帯にあり 0.6 の  $d$ -空孔が  $d$ -帯に残る。

銅を合金としてニッケルに加え余分の電子をニッケル格子に附加すれば Fermi 分布の表面のエネルギーが増加する。第 1 図に示す如く,  $d$ -帯の状態密度は  $s$ -帯のより極めて大きいから, 余分の電子は  $d$ -空孔の存在するかぎり, すべて  $d$ -帯に入り Fermi 面が第 1 図で右にづれると同時に  $d$ -帯の Fermi 面に相当するエネルギーでの状態密度  $[N(e)]_{e_{max}}$  は減少する。

ニッケルの  $d$ -帯に於ける空孔の数は Bohr 磁子の飽和磁気能率に等しく, 原子当り 0.6 である。し

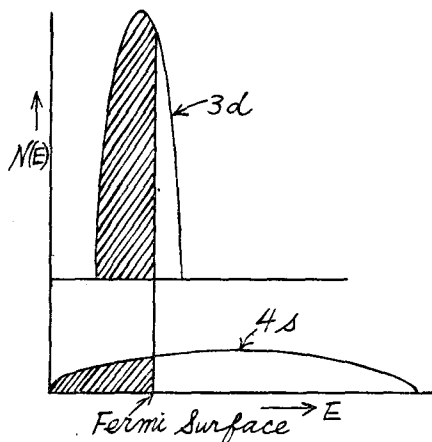


Fig. 1.

たがって銅  $x$  モル率, ニッケル  $(1-x)$  モル率の合金では  $d$ -空孔の数は  $(0.6-x)$  であらわされ, モル % で銅 60% の合金の場合  $d$ -空孔が銅の  $s$ -電子で完全に埋められる。

Bohr 磁子の飽和磁気能率と  $d$ -空孔数とは対応するから合金に於ける  $d$ -空孔の数は磁性測定による Bohr 磁子数を以て表わした。

Reynolds<sup>6)</sup>, Couper<sup>7)</sup> によれば触媒活性点に吸着粒子を生成する為の Helmholtz 自由エネルギーは次式で表わされる。

$$\Delta F^* \simeq \left\{ -\varphi - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left( \frac{d \log N(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon_{\max.}} \right\} + I - \Delta U^+$$

$I$ : 中性粒子のイオン化ポテンシャル

$-\Delta U^+$ : 陽イオンの吸着エネルギー

水素が金属に吸着する場合, 水素は完全に陽イオンとして吸着すると考えるより, むしろプロトンと金属電子帯との間に電子の共有状態をつくり吸着するという考えのもとに上式を水素の金属への吸着自由エネルギー変化として扱えばニッケルに銅を合金として電子を附加してゆく場合 Fermi 面のエネルギー増加と共にニッケルの電子密度状態は第 1 図に示す如く減少するから水素の吸着エネルギーは上式より銅の組成が増加するに従い減少し, 結局水素再結合に対する触媒効果に負の影響をもたらすことが予想される。

## 実験及び考察

### (a) $d$ -電子空孔と水素過電圧

水素過電圧と金属の電子構造との関係を検討する場合, 銅-ニッケルの合金は全率固溶体をなし, 超格子をつくらず, 又銅, ニッケルの格子常数は近似し格子間距離の変化による水素過電圧に対する影響を一応考慮せずに扱えること, 及びニッケルの水素電極反応が接触機構に従うことが明瞭であること<sup>8)</sup>, 併せて合金組成の変化につれ  $d$ -空孔数が変化し,  $d$ -空孔消滅の組成で過電圧に急変の生ずることを期待出来る等種々の理由から同合金を取り上げた。

電極……電解銅, ニッケルを純銅, ニッケル間を 15~25 モル % の間隔でおおう組成比に混合溶解し, 板厚 0.97 mm に圧延, 900°C で真空焼鈍。各合金電極の巨視的面積は表裏併せて 4.9 cm<sup>2</sup>。当合金陰極は二枚の白金陽極と硝子隔膜をへだてて対置する。X-線試験より同合金はよく Vegard の法則に適合することをたしかめた。

電解液……再蒸溜水より 1 規定硫酸をつくり電解液とし, 実験中パラジウム綿をつめた赤熱石英管により酸素を除去した水素で飽和し, 恒温槽をもつて 25°C に保つ。

電位測定法……飽和甘汞電極を照合電極とし, 直接法, 10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> amp/cm<sup>2</sup> の電流密度範囲, 温度 25°C で測定。測定にさいし 1.1×10<sup>-4</sup> amp/cm<sup>2</sup> の電流密度で 1~3 時間一定電位となる迄前分極を行い後之より高い電流密度に相当する電位は電流調節後数分内に測定する。本方法により再現性良好にして, Tafel 傾斜  $b$  の値として合理的な値のデータを得た。全電流密度範囲にわたり電位偏差は ±0.01 V。

第 2, 3 図に合金組成による Tafel 線の変化, 及び電流密度 1×10<sup>-3</sup> amp/cm<sup>2</sup> に於ける合金組成と水素過電圧の関係の実験結果を示す。第 3 図中点線は自己誘導法によつて求めた合金の Bohr 磁子数を示す。

予期の如く合金に於て  $d$ -空孔の存在する間は過電圧は  $d$ -空孔の減少と共に上昇し,  $d$ -空孔の消滅する銅 60% の組成を境として, 之より銅組成の多いものでは急激に過電圧が上昇し

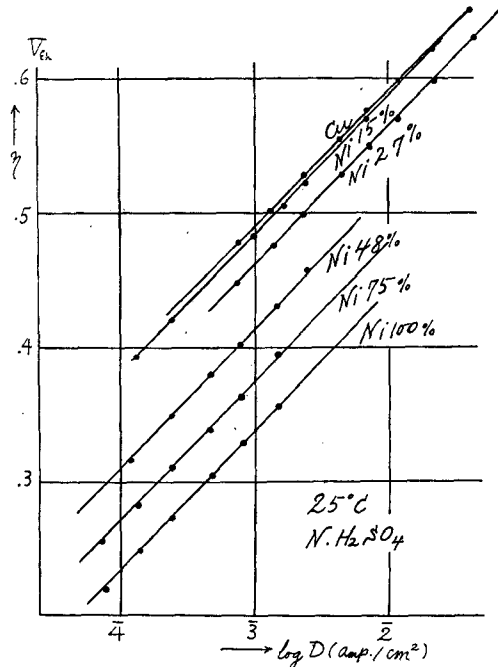


Fig. 2.

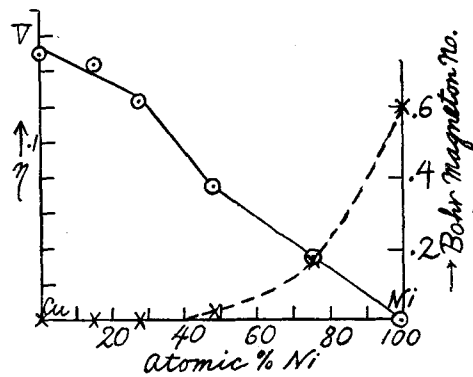


Fig. 3.

純銅の過電圧に殆んど収斂する。以上の結果は *d*-空孔の存在により水素が強く極面に吸着される為と解される。

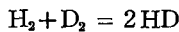
(b) パラ・オルト水素転換反応

上述の如く、*d*-空孔の存在と水素過電圧の間には密接な関係の存在することが明瞭となったが、電極反応の場合には電極界面に水が存在し、

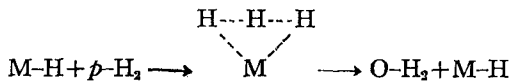
この為極面の状態が純金属の場合と変化していることも予想され、又極面上での、 $H^+$ 、 $H_2^+$ 等の共吸着も考えられ現象に関与する因子が多いので以上の実験事実からただちに *d*-空孔と水素の吸着エネルギーが関連を保ち、之が原因となつて水素過電圧が変化したとは断言し難い。

合金表面を水素気流で高温還元後排气処理して、パラ・オルト転換反応速度を測定すれば現象は水素電極反応の場合より余程簡素化され *d*-空孔数と水素の吸着エネルギーとの関連性を検討するに便である。

高温不均一反応に於けるパラ・オルト水素の転換反応は、水素と重水の交換反応、即ち



と同様に水素の活性化吸着を経て進行するものである。<sup>9),10)</sup>



Couper, Eley<sup>11)</sup>は、Pd-Auの各組成の合金をつくりパラ・オルト水素の転換反応速度を測定し、Pdの *d*-空孔が消滅すると同時に反応の活性化エネルギーが飛躍的に上昇することを確かめた。

本実験に用いる銅-ニッケル合金はその組成・製法は水素過電圧の測定に用いたものと全く同一である。触媒の巨視的面積は各組成について  $12 \text{ cm}^2$  で、Dowden, Reynolds<sup>12)</sup>によれば表面の気体吸着率は銅、ニッケルの総ての組成について同一であり、合金組成による結晶粒界等微細構造による実表面積相違は現れぬと考えられる故、触媒活性度は同一巨視的面積につき比較する。

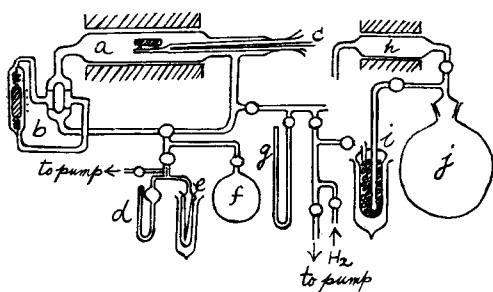


Fig. 4.

- a: 反応管  
 b: 循環ポンプ  
 c: 熱電対  
 d: パラ・オルト分析用マンメータ (分析時ガス圧, 25mm Hg)  
 e: ピラニイ管  
 f: 分析標準用  $n\text{-H}_2$  槽  
 g: 全圧測定用マンメータ  
 h: 環熱管  
 i:  $p\text{-H}_2$  製造用活性炭觸媒反応器, 液体空気で冷却  
 j:  $p\text{-H}_2:\text{O-H}_2=1:1$  のガスをためる槽

一例として 563°K に於ける転換反応速度を第 5 図に示す。同図よりパラ・オルト水素転換反応に対する触媒活性度が  $d$ -空孔の存在する金属群と、存在せぬ群とに於て明瞭に区別されることが認められる。且つ水素過電圧の場合と全く同様に  $d$ -空孔の存在する範囲では活性度はほぼ  $d$ -空孔数に比例する。

管・伊豆両氏<sup>13),14)</sup>によれば還元ニッケル粉末に対する 570°K 附近に於ける水素の初期活性化吸着熱は約 26 Kcal/mol., 銅に対する吸着熱は約 20 Kcal/mol. である。之より  $d$ -帯に空孔を有する 8 属の金属が、銅・銀・金等 1 属の金属に較べ強く水素を吸着し、したがつて 1 属のものに較べ<sup>15)</sup> 8 属の金属のパラ・オルト転換反応の活性度が大きい事が理解される。

以上の結果から  $d$ -空孔と水素の吸着エネルギーの間には密接な関係があり、したがつて  $d$ -空孔数の変化に応じて水素過電圧が変化した原因を水素の吸着エネルギーと電極金属の電子構造との関係にもとめる一つの根拠を得た。

Cremer, Kerber<sup>16)</sup>は各種金属を触媒としてパラ・オルト水素の転換反応速度を測定し、同時にその金属の水素過電圧を測定したが、転換反応に於ける触媒能と同過電圧下における水素電極反応速度 (即ち電流密度) との間には関連が在り、Tafel 常数  $b$  について  $b=0.029$  から  $b$  が大きな値に変化する様な金属では触媒能は大きい、屈折の起らぬものでは小さいという関係を得た。

Azzam, Bockris<sup>17)</sup>は高電流密度範囲迄水素電極反応の Tafel 線を測定し、水素電極反応に於て素反応  $2\text{M-H} \rightarrow 2\text{M}+\text{H}_2$  を含むものでは、limiting condition を有し、Tafel 線は限界電流密度で屈折し  $b=0.027$  から  $b \rightarrow \infty$  に迄変化するが、水銀の如く接触段階を経ぬものでは Tafel 線に屈折を生ぜぬという結果を得た。従つて筆者の考えから Cremer, Kerber の結果を解釈すれば水素に対し M-H bond を形成し、水素の接触触媒体となり得る金属が Tafel

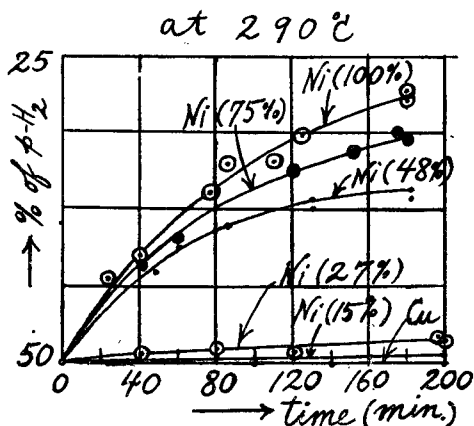


Fig. 5.

実験装置……主要部分を第 4 図に示す。

実験条件……触媒は 47 mm Hg の水素圧のもとに 250°C, 1 時間還元, 後同温度で 3 時間排気。

反応容器容積 250 cc, 反応パラ・オルト混合ガス (1:1) 全圧 500 mm Hg.

線に屈曲を生じ、且つパラ・オルト水素のよい水素解離転換反応触媒（低温物理吸着による不均一磁場内転換反応と区別して）となり得たものと解される。

(c) 添加物の影響

水素過電圧に対する溶媒の影響については多数の例が Bockris<sup>18)</sup> により集録され、HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MeOH-HCl, EtOH-HCl, HCl-glycol, HCOOH-HCl, Et<sub>2</sub>O-HCl 等につき、 $i_0$ ,  $\alpha$  ( $b=2.3 RT/aF$ ),  $\Delta H^\ddagger$  の表が与えられている。添加物の存在により  $\alpha$  の値は添加物と電極材質の種類の種々の組合せにより純溶液 (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等) の場合の  $\alpha$  値より或いは大、或いは小となり、又一定電流密度に対する過電圧も純溶液の場合に比べ、高くなる場合も低くなる場合も存する。Bockris<sup>19)</sup> は之に対し接触機構である電極反応に対し、

1. 添加物は静電力又は Van der Waals 力により電極面に吸着し水素電極反応に有効な接触面を埋め過電圧を上昇せしめる。

2. 水よりも電極面に対する吸着力の小さい (MeOH, EtOH) 添加物を加えると電極界面に於て水と之等添加物が置換することにより、水の毒作用が減少し、水素電極反応に対する有効面が増加し過電圧が低下する。(註、後出 $\theta < 0$ )

3. EtOH の添加は  $2M-H \rightarrow 2M+H_2$  の反応の活性化エネルギーを低下させると推定される。

等論じているが之等はいづれも推定にとどまり実験的証明を欠いて居る。

筆者は白金陰極が接触機構に従うと目される  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  amp/cm<sup>2</sup> の電流密度範囲に於て、陰極初期分極曲線を電磁オシロにより求め、之より水素原子の吸着過程に相当する部分を解析し、水素の吸着に要する電気量 ( $Q_0$ ) を計算し、次に任意の添加物 (但し陰極に於て還元されないもの) を加え再び水素吸着に要する電気量 ( $Q_a$ ) を算出し、 $(Q_0 - Q_a)/Q_0 = \theta$  をもつて、水素電極反応にあづかり得る金属原子点が添加毒物により埋められ、水素電極反応に対し無効となった被毒率を求むることを得た<sup>2)</sup>。  $\theta$  は添加物の同濃度に対しても電極電場の影響で電流密度によつて値を異にする。この  $\theta$  を各電流密度について求め、見掛電流密度  $D$  に対し、実効電流密度  $D/(1-\theta)$  を用い Tafel 線  $\eta = a + b \log (D/(1-\theta))$  をえがくことにより、N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に CH<sub>3</sub>CHO (酸性溶液中では還元を受けず) を添加した場合に  $\theta$  の補正をほどこしたものの  $\alpha$  値がよく純 N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合の  $\alpha$  値と一致することから吸着立体障害の存在を実証した<sup>3)</sup> (第6図)。

しかるに同じ白金電極、N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合に EtOH を加え  $\theta$  を測定すると CH<sub>3</sub>CHO 添加の場合よりはるかに  $\theta$  の値は小さいが、 $\theta > 0$  であり<sup>3)</sup>、Bockris の考えの様 (前出 2\*) に  $\theta < 0$  とはならぬ。しかもこの場合には純 N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合に比べ過電圧は低下し<sup>3)</sup>、添加物の過電圧に対する影響は吸着物による  $\theta$  の変化だけでは説明出来ず、添加物による水素電極反応の活性化エネルギーの変化を考慮

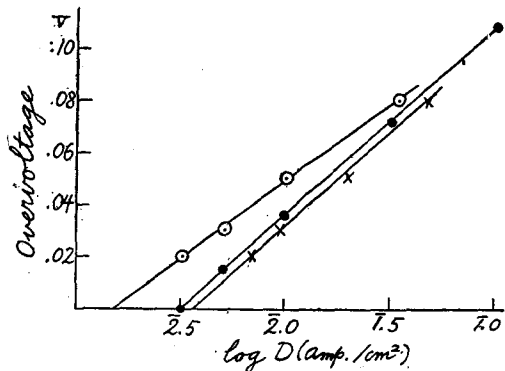
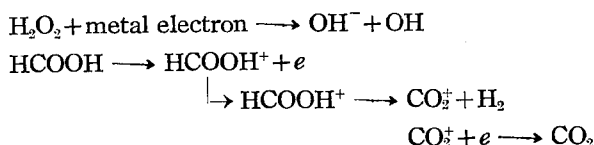


Fig. 6.

- (●) N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $b=0.08$
- (○) 0.96 M. CH<sub>3</sub>CHO/L, N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $b=0.06$
- (×) 電流密度に対する  $D/(1-\theta)$  の補正をほどこした後  
0.96 M. CH<sub>3</sub>CHO/L, N·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $b=0.08$

せねばならぬ。

Dowden, Reynolds<sup>20)</sup> は銅-ニッケルの合金に於て、過酸化水素、蟻酸、メタノール気体の接触分解反応を行つた結果合金に於ける *d*-空孔数の減少と共に過酸化水素の分解反応速度は増大し、蟻酸、メタノールのそれは減少した。之より反応に於て過酸化水素は電子の acceptor；蟻酸、メタノールは電子の donor となると結論した。



かくの如く触媒面に吸着した分子が触媒と電子の授受を行う現象にかんがみ、電極面に吸着した EtOH が電極金属と電子を共有し、金属の電子構造に影響を及ぼし水素電極反応の活性化エネルギーに変化をあたえたと考えて、活性化エネルギーに対する添加物の効果を考察しても根拠のないことではないと思う。又この考えは増感色素が AgBr 結晶に吸着したさいの増感機構<sup>21)</sup> から考察しても当を得ているものと思われる。

### 總 括

水素電極反応を考察するには geometric な要素と electronic な要素の両面から検討する必要の存在することについて吟味を加えた。

銅-ニッケル合金の *d*-空孔数の変化とパラ・オルト水素転換反応に対する触媒活性度、水素過電圧の関係が完全な一致を示す点から金属の電子構造と水素の吸着エネルギー及び水素過電圧の三者の関係を結んだ。

純硫酸の水素過電圧に対する 2 種の添加物 CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH の影響を立体障害による吸着被毒の立場と、水素電極反応の活性化エネルギーに及ぼす変化の 2 つの立場から考察し、特に後者については添加物と金属の電子構造の関連性を推定した。

界面反応現象は要因が複雑に入り込む為、現象を簡単に解釈することは出来ない。以上筆者の考え方も更に多方面から検討する必要が在ると思われる。吸着水素がパラジウムの磁性を変化せしめる現象<sup>22)</sup>、水素過電圧の時間的変化、面指数の異なる銅単結晶面に於ける酸・水素反応の問題<sup>23)</sup>、合金の Brillouin zone に於ける電子密度と触媒能<sup>24)</sup>、表面被膜、原子配列<sup>25)</sup> の問題等が之に関係し重要と思われる。

研究にあたり御鞭撻いただいた岡俊平教授・向坊隆助教授、研究の一部に熱心に協力された平原恒男氏に深く感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) 堀内壽郎・岡本 剛・廣田鋼蔵, Sci. Pap. I.P.C.R. Tokyo **29**, 223 (1936).
- 2) 及川 充・向坊 隆, 電化, **20**, 568 (1952).
- 3) 向坊 隆・及川 充, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 524 (1953).
- 4) Alder, Zürich (1916).
- 5) N. F. Mott & H. Jones, Theory of Properties of Metals and Alloys (1936).
- 6) Reynolds, Nature, **164**, 50 (1949).
- 7) Couper & Eley, Nature, **164**, 578 (1949).
- 8) 堀内壽郎・岡本 剛, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 216 (1938).
- 9) Fajans, Z. Physik.Chem. B, **23**, 239 (1935).

- 10) Farkas, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 416 (1936).
- 11) A. Couper & D. D. Eley, *Farad. Soc. Discussion No. 8*, 172 (1950).
- 12) Davis, De Witt & Emmett, *J. Physic. Chem.*, **51**, 1232 (1947).  
D. A. Dowden & P. W. Reynolds, *Farad. Soc. Discussion No. 8*, 184 (1950).
- 13) 菅 孝男・伊豆都紀, *Catalyst* **4**, 28.
- 14) 菅 孝男・伊豆都紀, *Catalyst* **5**, 56.
- 15) A. Farkas, *Ortho, Para and Heavy Hydrogen* p. 97 (1935).
- 16) Cremer, Kerber, *Z. Elektrochem*, **57**, 757-62 (1953).
- 17) Azzam, J. O'M. Bockris, *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 145 (1952).
- 18) J. O'M. Bockris, *J. Chim. Phys*, **49**, No. 7-8 C 41-6 (1952).
- 19) J. O'M. Bockris & S. Ignatowicz, *Trans. Farad. Soc.* **44**, 519 (1948).  
J. O'M. Bockris & R. Parsons, *ibid*, **44**, 860 (1948).
- 20) D. A. Dowden & P. W. Reynolds, *Farad. Soc. Discussion No. 8*, 184 (1950).
- 21) N. F. Mott & R. W. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals* (1940).
- 22) Svenson, *Ann. d. Physik*, **18**, 294 (1933).
- 23) H. Leidheiser, A. T. Gwathmey, *J.A.C.S.*, **70**, 1200. (1948).
- 24) G. M. Schwab, *Trans. Farad. Soc.*, **42**, 689 (1946)., *Farad. Soc. Discussion, No. 8*, 166 (1950).
- 25) 山口成人, 日化年會 (昭 22. 4) 構造化學討論會.