HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 水素過電壓研究の最近の發展 |
| Author(s) | BOCKRIS, J. O'M; 岡野, 禎二//訳; 八剣, ミチコ//訳 |
| Description | 綜報<br>Reviews |
| Citation | 觸媒, 13, 103-154 |
| Issue Date | 1956-06 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/22510 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 13_P103-154.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 水素過電壓研究の最近の發展*

J. O'M Bockris (University of Pennsylvania)**

岡野禎二　八剣ミチコ 訳***

(昭和31年3月 受理)

水素過電圧研究の現狀を討論する。近代的実験技術の概要を述べ，いろいろな原因が水素過電圧に及ぼす影響についての実例を批判的に概観する。提出されている諸説を述べ，あわせて実験データーとの批判的な比較を行う。

## 目　次

I. 序　　説 ……105
II. 水素過電圧測定の技術 ……106
　A. 電解槽とその使用法 ……106
　B. 電極の調製 ……106
　C. 溶液の調製 ……107
　D. 過電圧測定法 ……109
　E. 過電圧-log 電流密度の関係 (即ち "Tafel line") をきめる技術 ……110
III. 過電圧の実験事実 ……110
　A. 研究者による結果の違い ……110
　B. 電 極 因 子 ……111
　　1. 電流密度の影響 ……111
　　(a) 小電流密度での水銀陰極 ……111
　　(b) 大電流密度での水銀陰極 ……112
　　(c) 小電流密度での水銀以外の陰極 ……113
　　(d) 大電流密度での水銀以外の陰極 ……113
　　(e) $b$ 因子に関する実験事実 ……114
　　2. 温 度 の 影 響 ……115
　　3. 状態変化の影響 ……115
　　4. 圧 力 の 影 響 ……115
　　5. 時 間 の 影 響 ……116
　　(a) 電位増加 (build-up) ……116
　　(b) 電位減少 (decay) ……116

* 本綜説はかつて Chemical Reviw 43, 525-577 (1948) に発表されたものであるが，今回 Bockris 教授の許可を得てその邦訳をここに掲載する次第である。

** 執筆当時は Imperial College of Science, London にあり。

*** 岡野，八剣＝北海道大学理学部大学院学生

6. 電極物質の影響 ……117
7. 表面の性質の影響 ……118
8. 陰極を通る拡散の影響 ……119
9. 陰極の外形及び曲率の影響 ……120
10. 合金形成の影響 ……120
C. 溶 液 因 子 ……120
11. 水素イオン濃度の影響 ……120
12. ほかの塩類の影響 ……121
13. 溶 媒 の 影 響 ……122
14. 触媒毒及び触媒賦活剤の影響 ……123
15. 酸素等のガス消極剤 (*depolarizer*) の影響 ……124
16. コロイドの影響 ……124
17. 輻 射 の 影 響 ……124
IV. 水素過電圧の理論 ……125
A. 動作水素電極の一般式 ……125
1. 陰極, 陽極電流の定義 ……125
2. Tafel 式 ……125
3. 動作水素電極における反応 $2H^{+}+2e \rightarrow H_2$; 水素過電圧の主要な理論 ……126
B. 緩 放 電 説 ……129
1. 汎 緩 放 電 説 ……129
(a) 本 質 論 ……129
(b) 汎緩放電説の展開 ……131
(c) 汎緩放電説の基本的考え方 ……132
2. エネルギー準位緩放電説 ……132
3. 水素分子イオン説 ……134
4. 緩プロトン移行説 ……135
(a) 本 質 論 ……135
(b) 緩プロトン移行説の根本的な考え方 ……136
C. 再 結 合 説 ……138
1. 接 触 機 構 ……138
(a) 準熱力学的接触理論 ……139
(i) 本 質 論 ……139
(ii) 準熱力学的接触説の根本的考え方 ……140
(b) 動力学的接触理論 ……141
2. 電気化学的理論 ……142
D. そ の 他 の 説 ……144
E. 討 論 ……144
1. 水素過電圧に関連した定量的決定の価値ある諸量 ……144
(a) $\alpha$ 及び交換電流 ……144
(b) $\lambda$, 全電荷 ……144
(c) 限界電流密度 ……145
(d) 温度係数及び活性化エネルギー ……145
(e) pH および塩類の影響 ……146
(f) 電 位 降 下 ……146

(g) 溶媒の影響 ……146
(h) 動作電極に於ける反応の各段階の速度 ……146
(i) 電極—溶液界面の静電容量 ……147
2. 実験結果の解釈に現在興味ある事実 ……147
(a) 電流密度 ……147
(b) 温度 ……148
(c) pH及び塩類の影響 ……148
(d) 時間 ……148
(e) 表面 ……149
(f) 拡散による移動 ……149
(g) 動作水素電極の基本的反応機構決定に対する実験的基準 ……149
V. 要約 ……150
VI. 参考文献 ……151

## I. 序説

Frumkin[67),71),72)] 等, Eyring, Glasstone 及び Laidler[57)], 及び Hickling[90),95)] の行つた最近の研究は, 水素過電圧の未解決の問題を異つた面から注目させ, また, 最近の研究者達の理論的見解の間に, いまだにかなりの差異が存在していることを強調する役割を果した。これはまず, 現象が予期以上に複雑なためと, 比較的妨害因子の少ない実験が行われたのはごく近年にすぎないという事実によるものである。

この主題に関する詳細な綜報は長年の間単独には書かれなかつた(Wirtz[162)] の綜報がある)。以下に実験及び理論研究の現状を批判かたがた概観しようと思う。

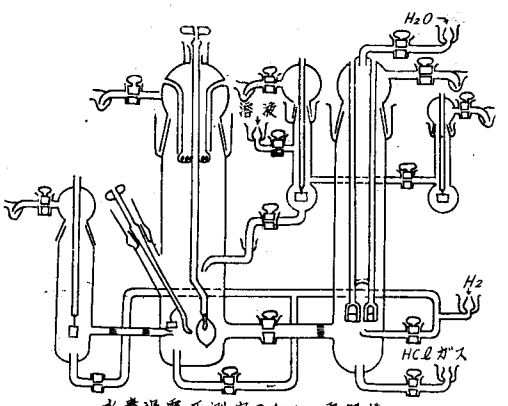
ある電流密度 $i$ amp/cm$^2$ での水素過電圧とは, $i$ amp/cm$^2$ で水素を発生しつつある電極の電位と, 同じ溶液中の可逆水素電極の電位との差として定義される。この電位差は3つの部分, (1)その電極と Luggin capillary (後述) との間の ohmic な電位差によるもの, (2)電極表面附近の拡散層での濃度変化によるもの, 及び (3) $2BH^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ (ガス) なる反応の, 或る段階の活性化エネルギーに関連するもの (上の反応で B は陽子のまわりの溶媒鞘 (*solvation sheath*) を示す) からなる。水素活性化過電圧 (*hydrogen activation overpotential*[31)]) とは (3) の過電圧に用いられる特別な言葉である。動作電極と定常電極との間の電位差に入る他の2つの部分は, 実験状況を調節することにより無視しうる位小さく出来るものと仮定して, 以下水素過電圧を一般に水素活性化過電圧の同義語とする。

以下で過電圧には, たとえば希薄酸性水溶液中電流密度 $10^{-3}$ amp/cm$^2$ での水銀電極の水素過電圧は約 $-1.04$ V である, というように, その絶対符号を与えることにしよう。過電圧の増加, あるいは減少ということは, 陰極電位が同じ溶液中の可逆水素電極に照合して, それぞれ, より負になるか, 或はさほど負でなくなるかということを意味する。

## II. 水素過電壓測定の技術

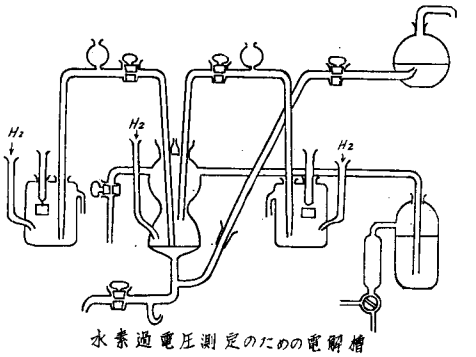
### A. 電解槽とその使用法

最近の電解槽 (*cell*) の典型的なデザインを第1図[22]，第2図[107]に示す。




水素過電圧測定のための電解槽

第 1 圖




水素過電圧測定のための電解槽

第 2 圖

電解槽に特に要求されることは，(1) 空気中の酸素を遮断して水素ガスを保つこと，(2) 陰極溶液を陽極溶液及び可逆水素電極と分離して保つこと，(3) 陰極を照合電極と結合するための，できれば調節可能な，"cathode tip" か "Luggin capillary"[125] を備えつけることである。

タツプやジョイントにグリーズをつかうことは望ましくない[123]。これらは真空にたえるように溶液でぬらし，溶液を満したトラツプで外気と遮断しなければならない (第1図，第2図参照)。$10^{-8}$～$10^{-2}$ amp/cm$^2$ 以外の電流密度では，特別な設備[19),32),110)]が必要である。$10^{-3}$ amp/cm$^2$ 以上の電流密度では溶液に微量の酸素が存在しても差しつかえない[19),92)]。

電解槽はあらかじめ硝酸と硫酸の混合液で完全に清浄にしておき，使用直前に長時間蒸溜水及び電導度水で洗わなければならない。

非水溶媒を使うための乾燥剤，たとえばアセトン等は，蒸発の際固体物質がのこるのをさけるため，使用前に蒸溜しておかなければならない。

### B. 電 極 の 調 製

水銀は，最初に Von Naray-Szabo の方法[159]で電解的に精製したものを2～3回蒸溜することにより，ほぼ純粋なものが容易に得られる。固体電極を，清浄かつ再現性のある状態に調製することは困難である。いろいろな予備処理法が提案されており，このことが研究者によつて結果がかなり異る原因となつている。化学的な予備処理は，清浄にするための反応の産物が金属表面に吸藏され得るから，満足すべきものではない。陰極表面を濾紙でふき，水で洗うだ

けで比較的再現性のよい結果が得られるといわれている[19]。柔い金属には，ナイフの金属の微粒子が電極に残らないように注意（たとえば顕微鏡検査で）[13] をすれば，鋭利なナイフでけずるという方法を用いることが出来る[82),105]。

上記の固体電極調製法はほとんどの場合，清浄にした表面を水素を満した電解槽に浸す前に空気にさらしてしまうという難点がある。グリーズ[1] 及び酸素被膜は数秒のうちに電極に集り，たとえば過電圧が時間とともに徐々に大きくなることなどの意味をあいまいにしてしまう。

電極表面について，なんらかの標準的な状態というものがあることが望ましいので，Bockris 及び Conway[21] は，薄肉のガラス球が一端についている細いガラス管に，純粋な水素気流中で陰極線条を（あらかじめ長く加熱したのち）封じこむ方法を試みた。このようにして，焼鈍し，水素中に保護した陰極を電解槽に入れ，次いで水素，溶液を満した後，水素の飽和溶液内でガラス球（電極のまわりの水素をつつんでいる）をこわす（第1図参照）。この方法を使えば，おそらく表面に酸素* 及びグリーズの薄膜がつくこともなく，固体電極を接着剤でガラスに固着させる時の困難もさけられるだろう。電極容量についての研究で[74]，溶液中に粘着性物質がある時の影響が強調されているが，過電圧に関しては十分には調べられていない。Bockris 及び Parsons[24] は，白金黒づけ白金電極，電流密度 $10^{-3}$ amp/cm$^2$ で，有機質の接着剤だけでなく，いろいろの無機質の接着剤（12 時間に酸水溶液にわずか $10^{-6}$ gram·mole/ℓ しかとけないけれど）もまた過電圧にかなり影響することを見出した。

電流密度は表面全体にわたつて均一であることが望ましいから，陰極の形状ということも重要である。この点では線条（*wire*）よりも板（*plate*）がよい。線条だとほとんどの装置で電流が陽極に近い端に集中する傾向がある。

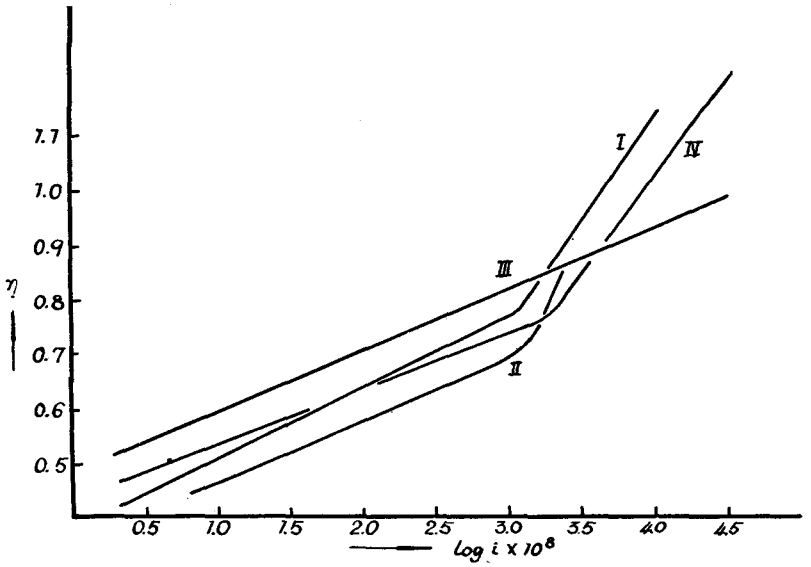
## C. 溶液の調製

溶液の蒸気がゴム栓にふれない方がよいから，装置は全部ガラスにすべきである。用いる溶媒はあらかじめ他の精製法を行つた後，水素中で蒸溜する。溶媒の純度の適当な規準は電気伝導度で，この値を $10^{-6}$ mhos/cm$^3$ 以下とすべきである。溶液は溶媒にガス状溶質をとかしてつくる方がよい。固体溶質，たとえば分析試薬純度の塩化カリならば，混在する有機不純物を除くため，水素中で融点以下の約 50°C 位で数時間加熱すべきである[107]。ガス状溶質の濃度は，水，非水溶液ともに電導度から適当に決定される[25]。電極の入つている容器に，溶質ガスと，攪拌のために水素気流とをはげしく通す。非ガス溶質は，常に不純物としてかなりの重金属を含むから避ける方がよい。これらを使用する時は，蒸溜，電解をくりかえして，徹底的に精製することが必要である。

---

* 酸素薄膜が完全に除去されても，電極 M が溶液にふれた後，短時間内に $M+H_2O \rightarrow MO+H_2$ の反応が起つて，相殺されてしまうだろう。

最初の精製の後でも，溶液はなお不純物を含んでいる。これらは動作電極と同じ物質を陰極にして分極すれば（つまり電着，還元，吸着）最も効果的に除き得る[72),124)]。予備陰分極（*cathodic prepolarization*）は研究しようとする電極と同じ物質の補助電極を使つて，かなり小さい電流密度で長時間つづける。ある陰極物質で，溶液を十分に精製する際の正確な条件は実験によつてのみ最終的にきめうる。効果的な精製の規準は，i) 結果の再現性，ii) 溶液に通す電気量を更に増加してももはや過電圧が変化しないこと[25)]である。溶液の調製にこれらの厳密な方法を用いた研究者はあまりいない。特に最近の研究者の中で，Hickling[90)]は大電流密度での研究に必要な上記の様な精度を考慮していない。酸素のような消極剤（*depolarizer*）についてはまずそれでもよいが，他の活性不純物は微量でも，水素過電圧の実際の値は勿論のこと，過電圧-log 電流密度直線の勾配をも変化させる[129)]（第3図参照）。銅電極の過電圧は，$10^{-1}$ amp/cm$^2$ に於いてさえも，溶液を予備分極した場合はしなかつた場合よりも約 50 mV 大きい[19)]。




**第3圖** 水素過電圧-log 電流密度

I と II（II は III につながつている）は電解槽のタップのグリーズの影響を示し IV は他の毒の影響を示す。III は注意して精製した溶液から得たものである。

アルカリ性溶液の調製法はあまり確実でない。Lukovtsev, Levina 及び Frumkin[127)]は，ナトリウムアマルガムを使つている。この場合は，長時間予備分極を行わないと，溶液に水銀が存在することになるだろうと思われる。

用いる水素は電解的につくつたものがよい。これはかなりの酸素，硫化水素，一酸化炭素及び二酸化炭素を含むだろうから，電解槽に入れる前に，適当な吸収剤（液体でない方がよい）[24)]及び液体窒素トラップ[24)]をいくつか通過させるべきである。

### D. 過電壓測定法

いわゆる"直接法"とは，動作電極 (*working electrode*) の電位及びそれと同じ溶液に入れた，ある標準可逆電極の電位とを，電位差計を使つて直接比較するものである。測定された動作，可逆両電極間の電位差には ohmic な電位差が含まれるが，これは Luggin capillary (径約 1 mm) をしつかり押しつけることによつて避けられる。しかしこの簡単な方法にはいくつかの不利がある。i) 電極表面の一部が遮閉されて電流が通らない。ii) 大電流密度では，tip の端と電極の間の電位差が大きくなつてくる。ある研究者達[76),81),131)]によると，すべての電流密度で，電極と溶液の間にはガス膜が存在し，それの抵抗が割合大きいので，$10^{-3}$ amp/cm$^2$ ですらかなりの ohmic な過電圧が存在する原因になるという。この考えは十分反論されている[44),59),61)]が，陰極表面上に酸素膜が存在すると，移動抵抗 (*transfer resistance*) によつて生ずる過電圧と同様な，かなりの ohmic な過電圧が生ずる。

通常の酸水溶液では，約 $10^{-1}$ amp/cm$^2$ の電流密度まで直接法を使いうるが，それより大きな電流密度では後にあげる様な特別の注意が必要である。

間接法，即ち commutator 法[131)]は電極—溶液界面に断続的に電流を通し，電流が流れていない時に週期的に電位を測定して，ohmic な過電圧を除くというものである。この方法には，断続的な電解が連続電解の時とは異る電極表面条件を生じさせるだろうという不利がある。更に，過電圧は時間と共に急速に減少[5)]するから，時間零への外挿が正確にできるように，分極電流を速やかに中断すること及びその直後の短い時間に迅速に過電圧を測定することを必要とする。初期の commutator 法[76),115),143)]の失敗の原因は，最初の測定までの時間が長すぎ，外挿が不正確だつたことにある。ごく最近，Hickling[88)]は，サイラトロン管を主体とする断続時間が $5\times10^{-5}$ 秒程度の，従つて正確な外挿が容易に出来る，電子管断続器を用いた。しかしこの commutator でも，初期段階は exponential decay が極端に早いから，$10^{-3}$ amp/cm$^2$ 以上の電流密度では外挿が不正確になると，Frumkin[71)]に批判されている。しかし Bockris[13)]は，Hickling 及び Salt[90)]と同じ溶液調製法を用いて直接法で測定を行い，Hickling が commutator interrupter を使つて出した結果と，$10^{-1}$ amp/cm$^2$ の電流密度まで一致する結果を得た。両方法に入りうる電気的な誤差は逆符号であるから，Hickling の commutator の妥当性はこの電流密度までは確認されたものと思う。

非常に大きな電流密度では過電圧の decay が早く，どのように修正した commutator 法によつても外挿は不正確になる。そのため直接法を次のような予防策を構じて使わなければならない[19),110)]。

i) 陰極表面積の非常に小さなものを使う。こうすれば溶液の ohmic な過電圧 (これは電流の"強さ"に関係する) 及び溶液が加熱されることを小さくすることができる。

ii) 濃度過電圧を無視できる位小さくするために，電解液の攪拌を非常に早くする。

iii) 陰極の形状は，非常に短い細い線がよい。そうすれば陰極 tip と陰極間の抵抗の計算が正確にできる。

ある研究者達[90]は，拡散層の比電導度がわからないから，この計算は本質的に不正確なものと考え，またある研究者達[71]は，これに溶液の比抵抗をそのまま使用できると考えているが後者の考えは正しくないと思われる。また，流れが早い場合の正確な流体力学的条件についての知見が不足なため，適当な補正式を見出すことは非常に困難である。

最近 Ferguson 及び Bandes[90]は，分極の速度及び時間による過電圧の変化を記録するのに便利な写真記録装置を報告した。これは過電圧の減少 (decay) 及び ohmic な過電圧の研究に応用されている。

### E. 過電壓-log 電流密度の關係 (即ち "Tafel line") をきめる技術

ある金属では水素過電圧が時間と共に著しく変化するから[13),90)]，動作・定常電極間の電位差が，真の過電圧と見てよい値になるまでの分極の時間を適当に選択することが必要である。過電圧の時間的変化を，不純物の電着，或は他の2次的現象によるものと考えている人達は，一般にある電流密度で分極を開始した直後に測定を行つている。ある人達はこの時間を1分とも言つている[116]。この方法は過電圧の時間的変化が比較的小さい金属に対しては十分である。しかし，ある金属では過電圧の時間的変化がかなり大きいから，この "早取法 (*quick run*)" によりいろいろな電流密度で得られた結果の比較は不正確になる。

水銀陰極では，溶液の精製及び予備分極を徹底的に行つても，過電圧の時間的変化を完全に除けないこと[71]と，これが電極表面の調製法に関係するらしいことから，或る研究者達[13),90)]は，この性質を過電圧の1次特性であると考え，数分乃至数時間電解をつづけて，定常狀態に達した後過電圧を測定する方がより合理的であると考えている ("*slow runs*")。この方法は，すべての金属に適用することが出来る標準的な条件を提供するものと主張されている[90]が，その根拠は，過電圧の時間的変化が真の不純物に帰因するものではないという未証明の見解に基ずいている。

技術面では研究者によつて更に相違がある。或る人達は電極が溶液にふれた瞬間から実験の終りまで分極をつづけ，又或る人達は各電流密度の間で分極を中止し，次の電流密度で分極を始める前に，陰極電位を "静止電位" に落ちつかせる。この後者の方法は，ある電流密度で成立した分極が，次の電流密度における定常狀態に影響する可能性を小さくする[90]。しかし一方，電流密度を変える間の静止期間に金属の溶解がおこるだろう。

## III. 過電壓の實驗事實

### A. 研究者による結果の違い

別々の研究者によつて得られた結果を比較することを困難にしているのは，まず溶液の精

製に厳密さが欠けていること，電極表面の調製法を互に比較し得ないこと，及び過電圧の時間的変化に関連する諸因子の為である。Frumkin 達は多くの研究を行つたが，その初期の研究では殆んどこの過電圧の時間的変化に関する問題が扱われていないので不明確である。最近になつて彼等は，ニッケル[120),127)]及びパラジウム[73)]などの過電圧の小さい金属，及び水銀[71)]の双方についてこの時間的変化を認めた。

以下に，結果の信頼性を評価するに足る実験詳細をのべられている文献から，実験事実を集めて見た。

実験結果は，時間等の"電極因子 (electrode factors)"，或は pH 等の"溶液因子 (solution factors)"のいずれかに関連するものとして分類した。

## B. 電極因子 (electrode factors)

### 1. 電流密度の影響

Tafel によれば，ある電極，ある電流密度範囲での過電圧 ($\eta$) と，電流密度 ($i$) の間には次の関係がある。

$$\eta = a - b \log i$$

または

$$i = e^{(a-\eta)/b}$$

ここで $a$, $b$ は定数である (Tafel 式)。

(a) 小電流密度での水銀陰極

Bowden 及び Rideal[35)]は，15°C, 0.2 N 硫酸中で過電圧を測定し $10^{-6}$～$10^{-3}$ amp/cm$^2$ の電流密度範囲で，Jofa[102)]が 0.1 N 硫酸中で得た結果より約 50 mV ひくい結果を得た。後者のデータは 20°C, $10^{-7}$～$3\times10^{12}$ amp/cm$^2$ の電流密度範囲で

$$\eta = -1.426 - 0.113 \log_{10} i$$

で与えられる。

Jofa はまた，0.1 N の塩酸水溶液での過電圧を測つた。測定温度の相違について補正を行うならば，これらは Levina 及び Sarinsky[123)]の結果と約 9 mV 以内で一致する。$10^{-7}$ amp/cm$^2$ 以下での測定は，i) 電気毛管極大 (*electro-capillary max.*) の範囲が接近するので，界面活性不純物が吸着する可能性が増加する，ii) 微量の消極剤 (depolarizer) の効果が更に著しい，iii) $10^{-10}$ amp/cm$^2$ 程度小さい電流密度では，二重層の充電にかなり時間がかかる，などのために非常に困難である。Bowden 及び Grew[32)]は，陰極をガラスでつつむことにより，i) と ii) の困難を克服しようと試み，約 $10^{-9}$ amp/cm$^2$ 以下までも $\eta$–log $i$ の直線関係を確認することに成功した。電流密度が小さい所では，陰極電位が Tafel 式から期待される値よりも更に負にずれる事が観測された。

第 1 表 酸水溶液で得られた $i_0$ の値

| 研究者 | $i_0$ (amp/cm$^2$) | 溶液 |
|---|---|---|
| Bowden 及び Rideal[35] | $3\times10^{-12}$ | 0.5N-$H_2SO_4$ |
| Bowden 及び Kenyon[113] | $6\times10^{-12}$ | 0.2N-$H_2SO_4$ |
| Jofa[102] | $5\times10^{-13}$ | 0.1N-$H_2SO_4$ |
| Jofa 及び Mikulin[108] | $1.5\times10^{-12}$ | 0.25N-$H_2SO_4$ |
| Jofa[107] | $1.8\times10^{-12}$ | 0.1N-HCl |
| Bockris 及び Parsons[24] | $5.2\times10^{-13}$ | 0.1N-HCl |
| Bockris 及び Parsons[24] | $1.3\times10^{-12}$ | 1.0N-$H_2SO_4$ |

$\eta=0$ の時の Tafel 式の $i$ を $i_0$ とすれば，約 20°C，酸水溶液での $i_0$ の値は第 1 表に示すようになる。水銀について，比較可能な小電流密度で得られた結果はこのようによく一致する。

Mituya[129] もまた，$1.87\times10^{-9}\sim4.3\times10^{-11}$ amp/cm$^2$ 範囲の電流密度で実験を行い，0°C，0.1 N 塩酸中で，Tafel 線の直線部分における $b$ の観測値は 0.186，過電圧は他の研究から期待される値より 0.2 V ひくいという結果を得た。彼は，陽極から白金が拡散してくるのを防ぐための充分な処置を構じていないから，これが陰極に達していただろうと思われる。多分このことが，彼の研究で得られた Tafel 式の $a$ 及び $b$ の値が，上記諸研究の結果と違う原因になつているのであろう。

(b) 大電流密度での水銀陰極 ($>10^{-3}$ amp/cm$^2$)

大電流密度における研究は次の理由から困難である。

i) ohmic な過電圧が，うすい溶液の場合は特に，非常に大きくなる。

ii) 十分に拡散を促進しないと，限界電流密度に達してしまう。

iii) 溶液が過度に加熱され得る。

iv) 液体水銀は振動を起す；こういう時は，$10^{-4}$ amp/cm$^2$ より大きい電流密度で，過電圧が純水銀の過電圧と 10 mV 以下しか違わない銅アマルガム電極を使う方がよい[19]。iii) の影響は表面積の小さな電極を使つて少なくできる[19),110]。攪拌溶液中での拡散層の厚さがはつきりわからないため，濃度過電圧の影響をみつもることは甚だ困難である。

Frumkin[71] は，十分に攪拌している溶液中では，電流の強さ 1 amp ですら，濃度過電圧に因る限界電流密度は生じないと主張している。濃度分極をごく小さくする為に，Kabanov[110] は電解液を急速に *shearing* し，Hickling 及び Salt[90] は水素ガスを激しく通して攪拌し，Dolin[45] は機械的な攪拌法を用いた。Kabanov[110] は陰極及び電極尖端間の距離を顕微鏡で測定し，一方比抵抗には溶液内部の値を使つてもよいと仮定して，抵抗過電圧補正の計算を行つたが，この方法の確実性はうたがわしい。Kabanov の補正結果は，大電流密度で測定された過電圧と同じ程度の大きさであつた。Hickling 及び Salt[90] は電流密度 10 amp/cm$^2$ 以上まで electronic commutator を用いた。

$$\eta = -1.42 - 0.14 \log_{10} i$$

の式で表わせる Kabanov の結果と,

$$\eta = -1.396 - 0.116 \log_{10} i$$

の式に相当する Jofa の結果との間にはかなり大きな違いがある。

アマルガムにした水銀について Kabanov が得た結果は, Tafel 式が水銀に関し, 電流密度 10 amp/cm$^2$ まで成立していることを示している (但し, Tafel 線上の諸点は 0.04 のちらばりを示している)。これに反し, Hickling 及び Salt[90] は, 電流密度 $10^{-2}$ amp/cm$^2$ 以上では Tafel 式はもはや結果を表わし得ないことを見出した。すなわち, 陰極電位は Tafel 線から期待されるものよりも正 (つまり過電圧は小) であつた。

(c) 小電流密度における水銀以外の陰極

Bowden 及び Rideal[35] によると, Tafel 式は, $10^{-7}$～$10^{-3}$ amp/cm$^2$ の電流密度範囲にわたり銀, ニッケル, 白金及び炭素の水素過電圧の変化に適用出来, $b$ の値は最初の 3 つの金属では約 0.10～0.12, 炭素では 0.84 である。Erdey-Grúz 及び Wick[51] は, 鉛, タンタルにも Tafel 式が適用出来, $b$ の値はほぼ 0.2 である事を見出した。Kabanov 及び Jofa[106] は, 酸水溶液中での鉛の Tafel 線の $b$ が 0.116 である事を見出し, Lukovtsev, Levina 及び Frumkin[127] は, ニッケルの過電圧について, $10^{-8}$～$10^{-6}$ amp/cm$^2$ の範囲では Tafel 式から正の方にずれ* があるが, $10^{-6}$～$10^{-2}$ amp/cm$^2$ まではこの式が適用出来, $b$ は 0.10 である事を見出した。この鉛とニッケルに関するロシアでの研究は, 溶液の酸素を厳密に除き, 電解精製を行い, 厳重にコントロールした条件下でなされた。外見上比較しうる条件下で, 同じ金属について, 別の研究から得られた過電圧の値がしばしば 0.1 V 以上も違つているが, これは殆んど電極金属と溶液の純度に帰因している。理論上, 対数的な関係がなり立たないと推定される電流密度範囲で, 触媒的に活性な金属の水素過電圧に関するいくつかの研究が行われた。Volmer 及び Wick[157] は, 白金, 金, イリヂウム電極について, 可逆電位の附近で, 電位と電流の間にほぼ直線的な関係を見出した。

(d) 大電流密度における水銀以外の陰極

Kabanov[110] は, 5N-塩酸中で, 銀については $10^{-3}$～$10^{-0}$ amp/cm$^2$, 白金については $10^{-3}$～$10^{-2}$ amp/cm$^2$ の電流密度範囲内で水素過電圧を測定し, 夫々 $b=0.13$, 0.12 を得, Tafel 式が明らかに適用出来ることを見出した。

この研究については詳細な陰極調製法は記されていない; Tafel 線の囲りに点が著しく散らばつているし, ohmic な過電圧に対する補正の方法も粗いものである。

Hickling 及び Salt[90] により, 1N-塩酸水溶液 (予備分極は行つてない), 電流密度範囲 $10^{-3}$～$10^{-0}$ amp/cm$^2$ 以内で, commutator 法を使つて, 一般的な 18 種の金属につき, 本質的

* つまり得られた過電圧が Tafel 式から期待される値よりも大であつたという意味のずれ。

に異つた結果が得られた。彼等の研究した電流密度範囲では，Tafel 式が比較的少数の金属，つまりビスマス，鉄，ニッケル，タングステン及び白金黒白金だけにしか適用出来ないこと，一方他の陰極（特に過電圧の大きいものは）では，過電圧が Tafel 式による値より小さくなり，電流密度に無関係な極限値に接近する事を見出した。曲線の低い直線部分から測つた $b$ の値は，ある陰極では $b \simeq 0.1$ だが，沢山の例外があり，ほぼ 0.03～0.3 の範囲にあることを示している（第 2 表参照）。

Bockris[13] は，銅，鉛，ニッケル，モリブデン，ニオブ，タンタル，インヂウム及びタリウムの過電圧を直接法及び Hickling 及び Salt と同じ溶液調製法を用い，同じ電流密度範囲で測定した。彼は，銅，鉛及びニッケル（つまり Hickling 及び Salt が実験したもの）について，Hickling 及び Salt の結果とかなりの一致を得，またインヂウム，タリウム，タンタルについては，Hickling 及び Salt が鉛，錫，銅等について見出したと同様の Tafel 式からの負のずれを観測した。これ等大電流密度における Tafel 式からのずれが，電解的に精製しなかつた溶液についてだけ観測されたということは注目すべきである。大電流密度での，電解的に精製した溶液による研究はまだ報告されていないので，この辺の狀況はたしかでない。

(e) $b$ 因子に関する実験事実

ことなつた金属についての Tafel 式の $b$ 因子の値は論議のまとであり，また水素過電圧の理論にとつて非常に重要なものである。酸水溶液，同じ中程度の電流密度で，違う研究者によつて得られた $b$ の値は，最近の研究からまとめた第 2 表[13] に見られる様にあまりよく一致しない。

**第 2 表　$b$ の 実 験 値**

| 金属 | $b$ | 金属 | $b$ | 金属 | $b$ | 金属 | $b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Be | 0.11 | Nb | 0.11 | W | 0.09 | Hg | 0.15 |
| C | 0.84 | Mo | 0.13 | Pt(黒) | 0.02 | Hg | 0.12 |
| Al | 0.12 | Rh | 0.14 | Pt(黒) | 0.08 | Tl | 0.08 |
| Fe | 0.12 | Ag | 0.12 | Pt | 0.3 | Pb | 0.3 |
| Ni | 0.11 | Cd | 0.25 | Pt | 0.19 | Pb | 0.23 |
| Cu | 0.16 | In | 0.25 | Au | 0.08 | Bi | 0.10 |
| Cu | 0.12 | Sn | 0.2 | Au | 0.12 | | |

これらの平均値が 0.17（C の結果を除くならば 0.14）であることと，値が散らばつていることは，すべての純金属で 25°C での $b$ の値は 0.12 という定数である，とする或る研究者達の主張に明白な根拠をあたえない。逆に，溶液を電解精製し，厳重に酸素を除いて行つた少数の実験で，中間電流密度領域での $b$ の値が $\simeq 0.10 \sim 0.14$ であつた事の方が重要である。或る研究者達は鉛の $b$ の値を 0.2～0.3 と報告したが，Jofa と Kabanov[106] は注意して精製した溶液で Tafel 線の勾配が 0.12 であることを見出した。この結果の一般性を論ずるには高純度の溶液を

用いた研究がまだ不十分である。過電圧の諸理論がまず目標とすることは $b$ の理論的説明である。注意して精製した溶液中での，非常に高純度の電極について $b$ の値を決定する事は最も急を要する実験と思われる。

## 2. 温度の影響

水素過電圧の温度係数測定の主な目的は，活性化エネルギー，$\Delta H$ を得ることにある。この測定には2つの方法が用いられる (Agar[4])。即ちある温度 $T$ での過電圧を，同温の可逆電極または他の温度 $T_0$ の可逆電極に対して測定する。後の方法には，電解槽と可逆電極を結ぶブリッヂ中の熱電位差による誤差が入る。Agar[4] によれば，この2つの方法で得た活性化エネルギーの差は1 Kcal 程度である。

温度係数の値は mV/deg 程度の大きさで，活性化エネルギーは系によつて約5～20 kg-cal 変化する。1938年までのわずかのデーターを Bowden と Agar[31] がまとめたが，それ以後の活性化エネルギーに関する新しいデーターはほとんど記録されていない。

温度による $b$ の変化に関する報告はまちまちである。Bowden は，0.2N-硫酸水溶液での水銀の $b$ が $T$ に比例する（つまり $a$ は定数）ことを見出し，これを Jofa 及び Mikulin[108] が確認した。しかしもつと濃い酸溶液では，$b$ は 0°C と 80C° の間で最小値を持つことを Jofa 及び Stepanova[109] が見出した。Bockris 及び Parsons[24] は，塩酸のメタノール溶液で，温度があがると共に $a$ がやや増加することを観測した。Hickling 及び Salt[93] は，1N-塩酸水溶液である金属，たとえばタングステンなどについて，$b$ が温度の上昇と共に減少する事を見出した（このことは，アジドイオン (*azide ion*) の電解で，$b$ は温度の上昇によつて変化しないということを見出した Stout[151] の記録，及び Roiter と Jampolskaja[142] が酸素の電解還元に関する研究で，$b$ について同じ事を観測したという記録にも関連性がある）。

したがつて，$a$ は一般に温度に無関係であるという事を示す証拠はほとんどなく，また事実，理論的にもそうはならないはずである[24]。既知量の界面活性剤を含む溶液については全然測定が行われていない。非水溶液を使つて温度範囲を低い方に広げる事は，高温の方でとける金属については特に有効だと思われる。

## 3. 状態變化の影響

Bowden 及び O'Connor[23] は，電流密度 $10^{-4}$ amp/cm$^2$ で，ガリウム陽極の融解が水素過電圧を著しく増加させる原因となる事を示す重要な実験を行つた。

## 4. 壓力の影響

Harkins 及び Adams[35),83] は，水銀陰極と照合電極上の（水素の）圧を同時に変えても過電圧に何ら影響がないことを見出した。Goodwin 及び Wilson[80] は，圧をますと過電圧が減少す

る事を見出した。Bircher 及び Harkins は Harkins 及び Adams の研究をくりかえし，"陰極電位" は圧に無関係なこと，つまり過電圧が圧の増加により減少する事を見出した。Harkins の研究は，初期の研究としては明らかに秀れたものであるが，1914 年の早い方の研究が 1923 年のそれとは矛盾する研究より後に公表されたため混乱した。

Ipatiev[101] は，酸及びアルカリ溶液，硫化第一水銀電極を使つて白金黒白金の過電圧を 100 気圧まで測定し，cell の電位は圧と共に増加するが，可逆電極電位の圧依存性は正常な対数関係に従わないことを見出した。

Cassel 及び Krumbein[40] は，1N-硫酸及び 1N-硝酸カリウム溶液で，陰極電位が水素の圧に無関係なことを見出した。Schmidt 及び Stoll[145] は，N/10 苛性カリ溶液で銅，ニッケル，鉛，及び銀陰極について同様な結果を得たが，鉄，亜鉛及び錫陰極に関する結果はやや不規則なものであつた。

水銀陰極に関する結果は特にまちまちである。Bockris 及び Parsons[24] は，N/10 塩酸溶液での $H_2$—$N_2$ 混合ガス中の水素分圧の影響を調べ，陰極電位は水素圧の変化によつて変化しないことを見見出した。

以上のように，多くの金属について，実験事実の大部分は，陰極電位が圧にほぼ無関係であることを示している。

## 5. 時間の影響

(a) 電位増加 (build-up)

Baars[6] 及びほぼ同時に Bowden 及び Rideal[35] は，電流通過の初期には，過電圧は通過電気量に対し直線的に変化すると報告した。水銀では，この関係はほぼ全域にわたつて一定の勾配を持つ。他のいくつかの金属では勾配の変化が起る。このことは，二重層の充電だけが，初期の電位増加の間に起る唯一の過程ではないことを示している。

この初期の電位増加の後 (酸素を除いた溶液中の水銀の場合は電流密度 $2.5\times10^{-4}$amp/cm$^2$ で約 0.25 秒つづく)，ある金属では，過電圧は時間と共に更に複雑に変化するが (*"long time effect"*) この変化は金属の性質によつて著しく異なる[13),90)]。水銀，鉛のような過電圧の大きな金属では初期の "短時間" 電位増加の後では時間的変化はほとんどない。しかし過電圧の小さな金属では，著しい変化—ふつうは増加—が起り，過電圧が定常状態に達する迄には数時間を要する。この様な変化は非常に厳密に酸素を除き，電解精製を行つた溶液でも起る[73),120),127)]。

(b) 電位減少 (decay)

Bowden 及び Rideal[75]，Baars[6] は，過電圧の減少速度は分極電流切断後の時間 $t$ の対数 $\log t$ に比例するという結論を夫々独立に見出した。Butler 及び Armstrong[39] はこの事を水銀，白金陰極について確認し，この 2 つの陰極の相対的な電位減少速度から，酸溶液中で，分極を行つている間，白金には起電力を持つ原子状水素が存在し，水銀には存在しない (過電圧が-1V

よりも負の所で) と結論した。Ferguson 及び Kleinhechsel[63] は，白金，パラヂウム，金，銀，亜鉛，カドミウム，アンチモン及びニッケル陰極について研究し，電位減少が，i) 0.01 秒以内に完了するすみやかな減少，ii) ついで可逆電位に至るゆるやかな減少，の 2 つの部分からなる事を見出した。溶液の攪拌速度をますと電位減少速度は増加した。Hickling 及び Salt[94] の研究は Ferguson 達の研究を或る程度確認した。2 番目の電位減少ははじめほぼ $\log t$ に比例し，Bowden 等の結果と一致するが，数分後にはこの法則からはずれる。電位降下曲線にはいくつもの step が表われたが，これらは——存在しそうな塩を少量加えてその影響を調べることにより——微量の金属不純物が陰極に析出し，各 step が始まるところでその溶解電圧に達するためである事が示された。

Frumkin 及び Aladjalowa[73] は，パラヂウムの水素過電圧の増加及び減少を電解精製した溶液で研究し，増加と減少の過程には定量的な関係があり，電流を通し始めた後過電圧が徐々に増加する部分は徐々に減少する部分と等しいと示唆している。過電圧の大きい金属，たとえば鉛などでは増加と減少の過程にこの様な関係はないが，“定性的”にはパラヂウムと同じことが現われる[23]。

## 6. 電極物質の影響

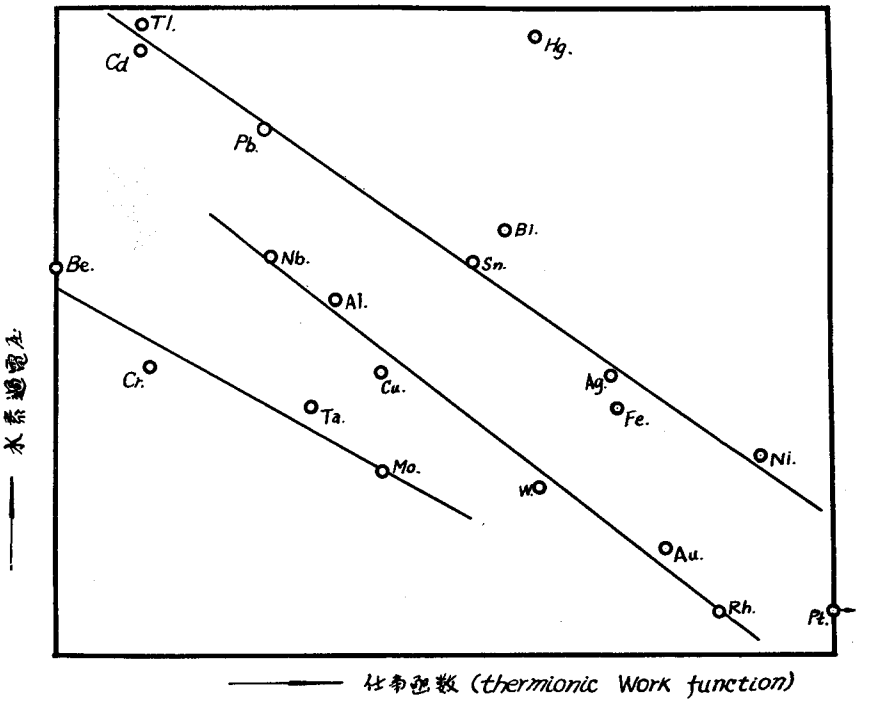
電極物質によつて水素過電圧が違うという事は，過電圧現象に対する基本的見解であり初期の研究者達は注意を払つたが，最近は余り重きをおかれていない。種々の金属を $10^{-3}$amp/cm$^2$*，1N-塩酸水溶液での水素過電圧の小さいものから順に並べると大体次の様な順序になる。

Pt, Re, Au, W, Mo, Ni, Fe, Ta, Cu, Ag, Cr, Be, Nb,
Bi, Tl, Pb, Sn, Cd, Hg.

一般に融点の高い金属は過電圧が小さく，逆に低いものは過電圧が大きい。また，一定の電流密度における過電圧が金属によつて大きくなる順序は，その金属が $H+H \rightarrow H_2$ の反応を触媒する力の順序と同じである (Bonhoeffer[26])。

Bockris[13),14] は，一定電流密度におけるいろいろな金属の水素過電圧と，その金属の仕事函数 (*thermionic work function*) の両方を原子番号の順にプロットすると，過電圧は仕事函数と逆の周期性を示す事を指摘した。つまり仕事函数の大きな金属は水素過電圧が小さい。この関係を第 4 図に示す。ここでは 2 つのはつきりしたグループと，それほどはつきりしないグループが見られる。水銀がこれらのグループのどれにも属さないことは注目に値する。統計的な解析は，3 本の異つた線があること，上の 2 本の線は明らかに異つた傾斜をもつことを示している[18]。

* 電流密度の大小に関する論議をさけて比較が行える様にこの電流密度をえらんだ。




第 4 圖 水素過電圧と仕事函数の関係

## 7. 表面の性質の影響

この方面に関する研究はごくわずかであり，また，電極調製の間に表面にやつてくる不純物の量がわからないから，古い実験結果の解釈は確実でない。

一般に，表面が粗いと過電圧は小さく，逆に，みがいた表面[35]では過電圧が大きくなる傾向がある。けずる，つまり鉛の様にやわらかい金属の表面層を除くと，けずらない狀態のとき（ふつうは汚ない）よりも過電圧は一般にやや小さくなる。水素中で焼鈍すると，一般に過電圧の小さな金属の過電圧は大きくなる様である[35]。予備陽分極を，つまり，いわゆる "*anodic activation*[73]" を行うと，ふつう過電圧は小さくなる。

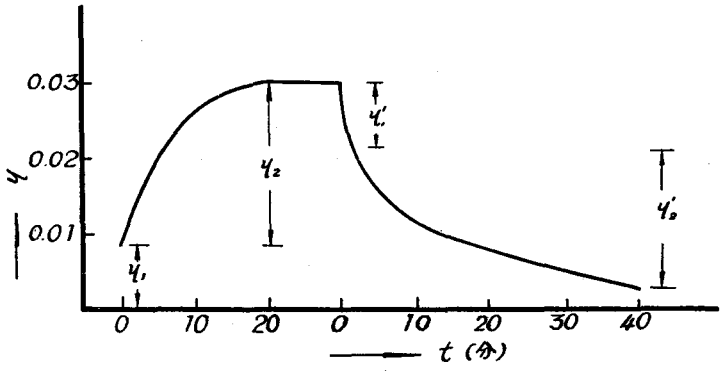
電気鍍金した表面の過電圧は鍍金しないものと比べて絶対値が著しく異り，また，分極中の時間的変化も小さくなる[90]。銅または白金の上に鍍金するのがふつうであるが，Bockris 及び Parsons[24] は，銀陰極の過電圧が地金の性質により大きく変ることを示した。従つて，地金に何か標準のもの，たとえば銅などをえらばねばならない。

Bockris 及び Azzam[19] は，金属表面の電解研磨の効果を研究し，銅や鉛の様に過電圧の大きな金属にはほとんど影響しないが，タングステンやニッケルの様に過電圧の小さな金属では，電流密度のふつうの，或は大きい所で過電圧が約 0.1 V 程度増すことを見出した。

## 8. 陰極を通る擴散の影響

金属の薄膜を通る水素過電圧の移行 (*transfer*) に関する古い研究はまちまちな結果を出している。これはおそらく，吸着に著しく影響するような不純物が溶液中に存在したためであろう。Uhlig, Carr 及び Schneider[155] は，一部酸素を除いた塩化ナトリウム溶液中の Fe–Cr 合金電極に関し電流を通して数分後に電位が移行することを見出した。一方Ferguson及びDupbernall[62] は，白金とパラヂウム板について過電圧の移行を観測出来ず，Uhlig 達が移行を見出したのは，薄膜が多孔性であるため，Smekal cracks を経て溶液がつながつていたためだと結論した。

Frumkin 及び Aladjalowa[73] は，予備分極を行つた溶液を用いた実験で，パラヂウム電極の分極側から拡散側へ，過電圧の一部が直接移行する事を示した。過電圧の移行した部分はほぼパラヂウムの過電圧の時間と共に変化した部分に相当する。(第5図参照。つまり $\eta_{transferred}$ は $\eta_1=\eta_1'$ に等しいことが見出された)。




**第 5 圖** 酸溶液，$10^{-4}$ amp/cm² におけるパラヂウム電極の過電圧の時間的変化[73]

この研究に関する狀況は，現在ははつきりしていない。電解槽のガラスに拡散電極をとりつける時，ゴムやその他の粘着性物質は望ましくないので使えないから，電極の分極側と拡散側の間の小さなわれ目を除くことが非常に困難になる。Frumkin 及び Aladjalowa はパラヂウム電極を白金にはりつけ，これをガラスに封じこんでこの困難を除こうとした。Imperial College でやつた実験によると，この様な封じもやはりわれ目（これは外の研究者達が主張しているのと同じ様な性質の過電圧の移行を生じさせる）のもとになることが見出された。

過電圧の移行に関する実験は水素原子の *"electromotive activity"* に関する直接の知識を与えてくれるから非常に重要である。

電解の間に水素が金属中に拡散していくということは十分考えられることである。ニッケル陰極で，$10^{-3}$ amp/cm² 以上の電流密度にしてあつた時，分極電流を切つた後数秒間も水素の発生がつづくことが見出されている[17]。

### 9. 陰極の形及び曲率の影響

Sederholm 及び Benedicks[146] によれば，わん曲した電極の過電圧はその曲率半径と次の実験式のような関係がある。

$$\eta = \eta_0 + K \log (1 + K'/r)$$

ここで，$\eta_0$ は平な表面での過電圧，$K$ 及び $K'$ は恒数，$r$ は曲率半径である。この関係はまだ外の研究者によつて調べられていないようである。

Baars[6] は，電極表面積を変えると過電圧も変化すると報告したが，Hickling 及び Salt[90] の実験ではこの様な変化は認められなかつた。

### 10. 合金形成の影響

Fischer 及び Barabanov[64] は，カドミウム，鉛及びビスマスのアマルガムの過電圧は簡単な加成律 (addition law) に従わないことを示し，Cruatto 及び Da Via は，アルカリ溶液中で Pb–Sb 及び Pb–Cd 合金の過電圧が，Sb 或は Cd の含量がますと共に増加する事を見出した。混晶が存在すると，Pb–Sb の過電圧は，Sb の量が増すにつれて急速に増加する。Pb–Cd 合金の方は，Cd の量が増加すると過電圧は減少する。

入手可能なデーターからは，なんら一般的結論は引き出し得ない。成分比の変化によつておこる表面構造の変化を，組成変化の他の影響からきりはなすことは困難であり，この分野の研究が過電圧の研究に真に有益か否かは疑問である。

## C. 溶液因 (Solution factors)

### 11. 水素イオン濃度の影響

古い研究，とくに Bowden[28] の研究は，不純物が存在したため無意味なものになつた。

Levina 及び Sarinsky[123] は，水銀陰極の場合，酸の濃度 0.001～0.1 N の間で過電圧は pH に無関係であることを示した。Jofa[103),104] は，0.1 N 以上の塩酸中で，過電圧が水素イオン濃度の増加につれて減少することを見出した。Béthune 及び Kimball[8] もまた，硫酸の場合は 9.65 M まで，燐酸では 5.65 M まで，過電圧が水素イオン濃度の増加と共に減少することを観測した。Bockris 及び Parsons[24] は塩酸のメタノール溶液における水銀滴下電極の水素過電圧が，水溶液におけるよりも pH 変化による影響が大きいこと，また，濃度変化による過電圧の変化が，水溶液におけるよりも著しく大きい pH から始まることを見出した。

水銀以外の金属についてはまだはつきりした事はわかつていない。Kabanov 及び Jofa[106] は，鉛陰極の水素過電圧が 0.01～8 N の範囲の硫酸中で pH にほとんど無関係であることを見出した。非常に濃い硫酸溶液中では，過電圧は濃度が増加すると減少する。同様な変化は塩酸，臭化水素酸，過塩素酸溶液中でも見られ，濃度の変化による過電圧の変化は水銀の場合よりも

小さかつた[104]。

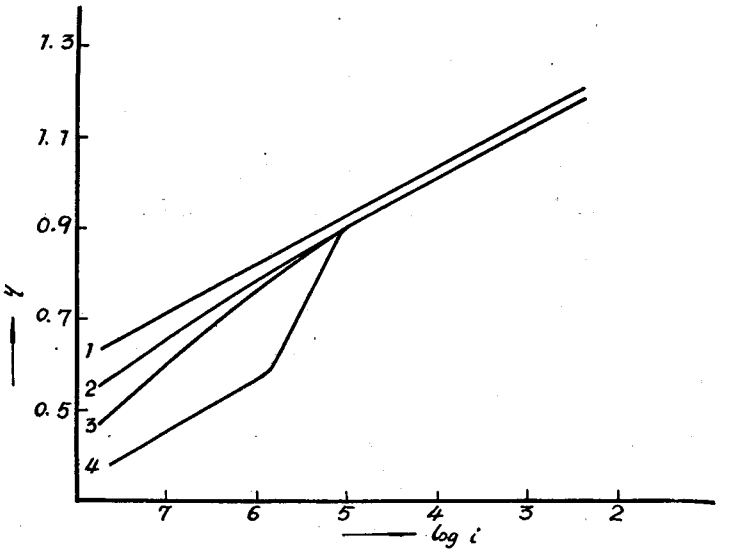
Lukovtsev, Levina 及び Frumkin[127] は，ニッケルの水素過電圧が 0.0003～0.001 N の範囲でだけ pH に依存しないこと，0.001 N 以上の濃度では，過電圧は水素イオン濃度が増すと減少することを見出した (Legran 及び Levina[121], Sindjukov[148] も参照)。

Hickling 及び Salt[93] は，白金黒白金，タングステン及び水銀について，塩酸濃度が 0.1 N から 6 N まで増加する間におこる過電圧の変化は何ら重要な意味をもたないと考えている。しかし彼等は，タングステン及び白金陰極で，電流密度 $10^{-1}$ amp/cm$^2$，0.1 N の塩酸溶液で過電圧が大きく増加することを観測した。彼等はこの変化は，この濃度で大きな濃度過電圧が存在するために生じたとしているが，水銀陰極の場合は，同じ濃度条件下でもこのような変化はみられなかつた。

アルカリ溶液についての研究は非常に少ない。ナトリウムが同時に析出してくるため，水銀陰極での研究は特に困難である。Bowden 及び Kenyon[113] によれば，アマルガムの形成は電流密度が小さいところでは重要でないという。

## 12. ほかの塩類の影響

Erdey-Grúz 及び Szarvas[49] は，水銀の水素過電圧に対する，種々の簡単な塩類の影響を調べ，塩溶液における塩の平均活動量 $a$ と過電圧の間に，次の如き近似的な関係式を見出した。




**第 6 圖** 水素過電圧に対する塩の影響

1. 1 N·$Na_2SO_4$+0.1 N·$H_2SO_4$　2. 1 N·KCl+0.1 N·HCl
3. 1 N·KBr+0.1 N·HCl　4. 1 N·KI+0.1 N·HCl

$$\eta = \eta_0 + K \log a$$

ここに $\eta_0$ は純粋な酸溶液における過電圧，$K$ は恒数である。

Levina 及び Sarinsky[123] は，水銀陰極の過電圧に対する $LaCl_3$ の影響を調べ，過電圧を小さくはするが，Tafel 線の勾配には影響しないことを見出した。低原子価ハロゲン化合物の影響は更に複雑で，Jofa, Kabanov, Kutschinski 及び Chystiakov[107] によれば，塩酸溶液に塩化カリを加えると，特に小電流密度で Tafel 式の $a$ の値が減少し，Tafel 線に屈曲が生ずる(第6図参照) (Kolotyrkin 及び Bune[119] も参照)。

過電圧の小さな金属に対する塩効果のデーターはほとんどない。Lukovtsev, Levina 及び Frumkin[127] は，ニッケルについて，酸溶液に $LaCl_3$ を加えると，小電流密度では過電圧が小さくなるが，大電流密度では増加すること，またアルカリ溶液では，稀薄溶液で過電圧はわずかに減少するが，濃溶液では影響しないことを示した。

## 13. 溶媒の影響

Levina 及び Silberfarb[124] は，適当な実験条件下で，最初の溶媒効果の研究を行つた。彼等は，水溶液とくらべた場合，小電流密度で，アルコール溶液における水銀の水素過電圧が小さくなること，及び $b$ の値は変らないことを見出した。この事は Novoselski[134] によつて確認された。Bockris 及び Parsons[24] は，小及び中間電流密度で水銀陰極に対する溶媒効果を，N/10 塩酸のメタノール溶液及び同じくメタノールと水の混合溶液について調べた。$b$ の値はアルコールのモル分率 0.3 まで減少した。一定電流密度で，メタノールを加えると，最初過電圧は減少し，これはアルコールの濃度が相当濃くなるまで一定に保たれ，ついで純メタノール溶液における値まで再び低下する。この時の値は水溶液の場合より約 0.14 低い。同じ様な結果が水銀滴下電極でも観測された。Hickling 及び Salt[91] は大電流密度で，塩酸のエチレングリコール，エタノール及びシクロヘキサノール溶液における水銀の過電圧を測定した。上記の諸例が同じ様な結果を与えているのに反し，彼等は非水溶液における過電圧が水溶液におけるよりも大であることを見出した。

Hickling 及び Salt[91] はまた，大電流密度で，鉛，錫，タングステン，白金及び水銀について溶媒効果をしらべ，この場合も非水溶液における過電圧が増加することを見出した。この結果はおそらく彼らが陰極の固定につかつた封蠟が溶解して毒効果をおこしたためであろう。Bockris 等[12),15),23),24] は，1N 塩酸の溶媒として，メタノール，エタノール，グリコール，蟻酸酢酸，エーテル，ヂオキサン，及びこれらと水との全範囲の混合液を用い，鉛，錫，銅及びニッケル陰極の過電圧に対する溶媒効果を研究した。一般に過電圧の大きい金属——鉛，錫及びさほど大きくないが銅——は非水溶液の場合，過電圧が減少する傾向があるようである。この影響はメタノール溶媒の時最大で，エチレングリコールで最小である。一方ニッケルの過電圧は，ほとんど変化しないか，或は幾分増加する。混合溶媒では更に複雑な影響がおこり，ある

中間組成の系で過電圧は最大値を持つ。$10^{-5}$～$10^{-1}$ amp/cm$^2$にわたる電流密度範囲で，12種の金属について，1Nの塩酸メタノール溶液における過電圧を測定し，過電圧の小さな金属では$a$または$b$はほとんど変化なく，中位の過電圧を持つ金属で$b$がやや減少，$a$は増加，過電圧の大きな金属で$a$が減少するという結果を得た。

Pleskov[139]は，−150℃で液体アンモニア中のニッケル，水銀及び鉛の水素過電圧を測定したが，水銀と鉛については，電解の間に極の表面に目に見えるほどの皮膜が形成されたというから，その結果はあまり意味がないと考えねばならない。ニッケルについての結果は，温度が非常に違うため，水溶液の場合との比較は困難である。

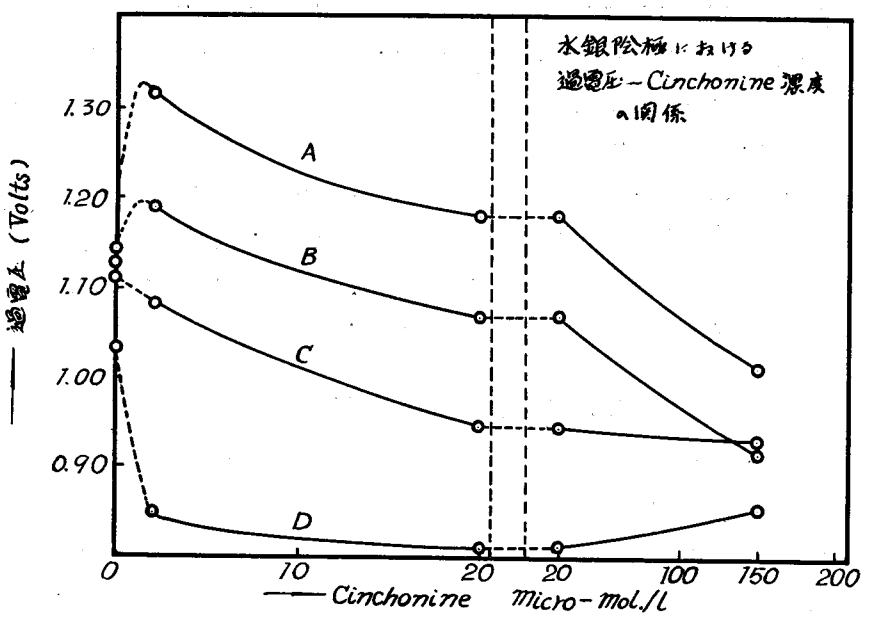
## 14. 觸媒毒及び觸媒賦活劑の影響

過電圧に対する附加物の影響はいくつか独立に研究されているが，系統的な研究はされていない。Kobozev及びNekrasov[118]は，塩化第一水銀及び硫化水素が白金陰極の水素過電圧を増加させることを見出した。Volmer及びWick[158]は，少量の亜砒酸を加えると白金陰極の水素過電圧及びTafel式の$b$の値が減少し，濃度が大きいと，$a$及び$b$が増加することを見出した。Knorr及びSchwartz[117]は，白金陰極について，亜砒酸がすべての濃度で$b$を増加させることを見出した。これは一般に承認されている結果である（Von Naray-Szabo[160]も参照）。Varisikova及びKabanov[156]は，2.8N硫酸中の海綿状鉛陰極に対する附加物の影響を広範に調べ，アルキルアンモニウム誘導体が水素過電圧を特に大きく増加させることを見出した。Hickling及びSalt[93]は，水銀，タングステン及び白金黒白金陰極について，二硫化炭素，亜砒酸及び塩化第2水銀を加えると過電圧が増加することを観測した。

過電圧が小さくなるという逆の現象はまれである。Semerano[147]は，酸水溶液からの水素の放電に関し，アルカロイドがそのポーラログラフ半波電圧をより正の値に変化させることを観測し，Bockris及びParsons[20]は，キノリン系のあるアルカイドが水銀の過電圧を減少させることを見出した。タングステンの場合はこの効果は減少し，白金黒白金では逆になる（第7図参照）。

この分野では，いろいろな陰極物質，及び附加物の濃度とその活動量との相関関係に関する系統的な研究が特に不十分である。附加物の構造と，過電圧に影響し始める最小濃度との関係，附加物の賦活或は毒作用のその構造に対する依存性等を研究し，被毒電極の吸着測定を行う事が必要である。

水素過電圧に対する毒の研究を，酸腐蝕妨止剤の分野に応用すると面白い。Bockris及びConway[22]は，直接法及びcommutator法を用い，ある有機塩基を含む溶液中の鉄陰極の過電圧を測定し，これらの妨止剤が真の水素過電圧を増加させることを示した。このように，鉄の酸による溶解の部分的妨止の機構は，水素過電圧へ直接影響するためであつて，若干の人々によつて示唆されているように[42]，吸着膜の機械的な保護作用によるものではない。




**第 7 圖** 水素過電圧への Cinchonine の影響

A. $10^{-1}$ amp/cm$_2$ B. $5\times10^{-2}$ amp/cm$^2$ C. $10^{-2}$ amp/cm$^2$ D. $10^{-2}$ amp/cm$^2$

### 15. 酸素等のガス消極剤 (*depolarizer*) の影響

水素過電圧に対する酸素の影響に関し，定性的な研究は沢山あるが，これを定量的に研究した人達はごく少ない。Hickling 及び Salt[92] は，銅の表面をアマルガム化した電極について溶液に酸素を加えた時の効果を調べ，$10^{-3}$ amp/cm$^2$ 以上の電流密度では過電圧は酸素の存在量にほとんど無関係であるが，それ以下の電流密度では著しく影響することを見出した。Bockris 及び Azzam[19] は，酸素が $10^{-3}$ amp/cm$^2$ の電流密度でも尚，液体水銀電極の過電圧を著しく減少させる効果を持つこと，及びそれ以上の電流密度では，酸素の影響は，陰極物質によつていくらか変るが，無視しうる程小さいことを見出した。

酸素以外のガス状消極剤の影響は研究されていないようである。

### 16. コロイドの影響

コロイドが過電圧に及ぼす影響について，最近になつてからの測定は文献に記録されていないようである。古い研究によると，コロイド質を加えると過電圧は増加する[128][141]。

### 17. 輻射の影響

Bowden[30] は紫外線が水銀陰極の水素過電圧を小さくさせる事を示した。限界振動数 (*threshold frequency*) は 4000 Å で，その効果は電位と関係があつた。過電圧に対する超音波の影響を調べる試みもなされ[133],[138]，わずかに影響することが観測されたが，これはむしろ濃

度過電圧の減少によつて生じたものと思われる。

陰極でおこる反応の動力学に直接定量的知見を与えるような分野で，もつと多くの研究がなされていいようだ。水素及び酸素を発生している電極（ここでは電子の移動が逆向きに activate されている）に対する光の影響を比較する事は特に興味がある。この実験では，光の影響によるごくわずかの電位の変化が，熱効果によつて不明確にされてしまうという技術的困難が予想される。

## IV. 水素過電壓の理論

### A. 動作水素電極の一般式

#### 1. 陰極，陽極電流の定義

$\vec{v}$ を，

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

の反応速度，$\overleftarrow{v}$ を

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$

の反応速度とする。

そうすると，$F(\vec{v}-\overleftarrow{v})$ は“正味の陰極電流”，$i_c$，と呼べる。

$$i_c = F(\vec{v}-\overleftarrow{v}) \tag{1}$$

また正味の陽極電流，$i_a$，は，

$$i_a = F(\overleftarrow{v}-\vec{v}) \tag{2}$$

である。

(1) と (2) から

$$i_c = \vec{i}-\overleftarrow{i} \tag{3}$$

$$i_a = \overleftarrow{i}-\vec{i} \tag{4}$$

ここで，$\vec{i}$ 及び $\overleftarrow{i}$ を夫々“陰極電流”，“陽極電流”と呼んでよい。

平衡においては，$i_c = i_a = 0$

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = \text{“交換電流 (}\textit{exchange current}\text{)”} \tag{5}$$

#### 2. Tafel 式

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

の反応について，$\vec{v} \gg \overleftarrow{v}$ という条件の時には，

(1) 律速段階の速度は，ある最小の（活性化）エネルギーより大きなエネルギーをもつ粒子によつてのみおこされる過程に支配され，その様な粒子はマツクスウエル分布をしている，

(2) 反応の活性化エネルギーは，金属溶液間の電位差 (*metal solution potential difference*) のある部分，$(E-X)$，に比例する量だけ，陰極の電場に影響される（ここで $E$ は金属溶液間の電位差，$X$ は電極の表面条件や溶液の性質などに依存する），
と仮定しよう。陰極電場に対するこの影響の比例因子を $\alpha$ とすると，

$$i = A\exp\{-[U+(E-X)\alpha F]/RT\} \tag{6}$$

$U$ は反応の活性化エネルギーの "熱部分 (*thermal part*)"，$A$ は反応機構に特有の衝突因子である。$A$ は電極近傍の溶液或は電極表面に存在するものの濃度に依存する。

$$E = K+X-\frac{RT}{\alpha F}\cdot\log_e i \tag{7}$$

また，不可逆電極と同じ条件下で，電流が流れていないだけの電極，つまり可逆水素電極の電位を $E_r$ とすると，

$$\eta = E-E_r$$

であるから，

$$\eta = \left(K+X-\frac{RT}{F}\log_e a_{H^+}\right)-\frac{RT}{\alpha F}\log_e i \tag{8}$$

或は

$$\eta = a-b\log_e i$$

ここで，$a$ はふつうの場合 pH に依存する項，$b=RT/\alpha F$*。ここで，反応の律速段階を支配する粒子はマツクスウエル分布をしており，活性化エネルギーに対する影響は陰極電位のある部分に比例するということだけを仮定すれば，過電圧は電流密度と対数的関係にあることが見出される。この演釈には過電圧の特定の機構を何ら仮定しなかつたことを強調しておく。

### 3. 動作水素電極における反應 $2H^+\rightarrow H_2$；水素過電圧の主要な理論

水素イオンを *solvate* している溶媒分子を B，陰極物質を M で表すと，電解水素が発生している間に起りうる反応径路は次のようなものである。

$BH^+ + e \rightarrow B + MH$；$BH^+ + MH + e \rightarrow H_2$ (ガス)

$BH^+ + e \rightarrow B + MH$；$BH^+ + MH \rightarrow BH_2^+M$；$BH_2^+ + e \rightarrow H_2$(ガス)$+B$

$B + B + e \rightarrow MH + BO^-B$；$MH + MH \rightarrow H_2$ (ガス)

$BH^+ + e \rightarrow B + MH$；$MH + MH \rightarrow H_2$ (ガス)

これらの反応径路のうち，いろいろな段階が律速であると仮定され，それらの仮定から水素過電圧に関する種々の理論が出てきた。

これら諸理論の最近のものを次に掲げる。

* 本稿に挙げる $b$ の数値は常に $2.303\,RT/\alpha F$.

| 創始者 | A: 主要理論 | 機構の呼称 |
|---|---|---|
| Smits[169] | $BH^+ + e \rightarrow B + MH$ | 緩放電 (*Slow discharge*) |
| Horiuti[93] | $BH_2^+ + e \rightarrow B + H_2$ | 水素分子イオン (*Molecular hydrogen ion*) |
| Eyring[157] | $B + B + e \rightarrow MH + (B-H)^+ + B$ | 陽子移動 (*Prototropic transfer*) |
| Tafel[153] | $MH + MH \rightarrow H_2 + 2M$ | 接触 (*Catalytic*) |
| Horiuti[99] | $BH^+ + MH + e \rightarrow H_2$(ガス)$+ B + M$ | 電気化学 (*Electrochemical*) |
| | B: 二路説 | |
| Kabanov[118] | $MH + MH \rightarrow H_2$(ガス)$+ 2M$<br>$BH^+ + MH + e \rightarrow B + H_2$(ガス)$+ M$ | 接触—電気化学 (*Catalytic-electrochemical*) |
| Frumkin[69] | $BH^+ + e \rightarrow B + MH$<br>$BH^+ + MH \rightarrow H_2$(ガス)$+ B + M$ | 緩放電—電気化学 (*Slow discharge-electrochemical*) |

古い理論の綜説は引用7を見られたい。上にあげた式はいろいろな理論に関する完全な表式ではなく，反応の詳細な機構は示していない。

水素が電解発生している間に陰極でおこる諸過程には次のことが含まれる。

(i) *solvate* しているイオン $BH^+$ の，電極—溶液界面の2重層の位置への移動。その位置で吸着しているとみなしうる

(ii) a) プロトンへの電子の移動，或は

b) 電子を与える金属表面へのプロトンの移動

のいずれかによるプロトンの中和

(iii) プロトンの *desolvation*

(iv) ii) の段階で出来た水素原子の陰極表面への吸着

(v) 水素分子を形成するための

a) 接触的結合，或は

b) プロトンと電子の結合

による水素原子の脱着

陰極における上記諸過程は次の様な2つの部分に分けうる。

(I) ii, iii) 及び iv) の過程

(II) v) の過程

(ii), (iii) 及び (iv) の過程はいわゆる“水素イオンの放電”から成り，*solvate* している陽子または溶媒分子から吸着水素原子をつくる。(v) は水素分子をつくるための水素原子同志，或はイオン同志の結合からなる。

したがつて，水素過電圧の理論は，律速段階を水素イオンの“放電”とするか，或は電極表面にあるものの“結合”とするかによつて，さほどはつきりしたものではないが2つのグループにわけられる。

最近の主な緩放電説は4つの小グループにわけられる。

(1) 汎緩放電説 (*General slow discharge theory*; Frumkin[66),67),71)])。

この理論では，上記の (ii)–a), (ii)–b) 或は (iv) を詳細に考慮することなく，$BH^+ + e \rightarrow MH$ を唯一の過程として扱つている。Frumkin[66)] は，自分の緩放電説の立場では (ii)–a) と (ii)–b) の区別はないと言つている。

(2) エネルギー準位緩放電説 (*The (energy level) slow discharge theory*; Polanyi[100)], Butler[37)])。

詳細な機構にはふれていないが，放電反応を，プロトン，溶媒及び金属の分子的性質など放電に関する条件をエネルギー的にほりさげで考えている。

(3) 水素分子イオン説 (*Molecular hydrogen ion*; Horiuti[93)])。

この機構によれば，律速段階は，$BH^+$ と MH の結合によつて形成された $H_2^+$ (或は $BH_2^+$) イオンの中和である。

(4) プロトン移行説 (*Prototropic transfer*; Eyring[57)])。

この説では，律速段階は，溶液中の溶媒分子から陰極表面に附着している溶媒分子へのプロトンの“移行”である。この機構が上に定義した水素イオンの放電を含んでいることは明らかだから，これは“緩放電”の中に分類される。

汎緩放電説はあいまいであり，中和，*desolvation* 及び吸着の諸過程は同時におこり何ら区別し得ないと主張されている[2)]。この主張は現在は正しいだろう。しかし，これら異る諸段階のエネルギー論を詳細に考慮出来ないという理由はない。また，プロトン或は電子の移行が律速であるという想定についてもあいまいさがある。

汎緩放電説は更に次の様に分けることが出来る。

(i) 緩中和説 (*slow neutralization*[66),67),71)])。

電子による中和を律速反応とみなす諸説を含む。

(ii) 緩移行説 (*slow transfer*)。

プロトンの移行[37),100)] 及び *prototropic transfer*[57)] を律速とみなす諸説を含む。この分類は，Frumkin[66),67),71)] 及び Butler[37)] が仮定した律速段階の定義が明確でないため，余り有用でない。

結合説の主要なものは，詳細な面だけで取扱かい方の違う2つのグループにわけられる。

(1) 接触的結合説 (*Catalyti combination*; Tafel[153)], Kobozev[118)], Horiuti[99)], Hickling[95)])。

吸着水素原子間の2次反応を律速段階とするもの。

(2) 電気化学械構 (*Electrochemical mechanism*; Horiuti[99)]、Frumkin[67)])。

*solvate* しているプロトン ($BH^+$), 吸着水素原子及び電子間の反応を律速段階とするもの。

2路説の考えは, Kobozev 及び Nekrasov[118] を起源とするが, この事実は一般に認められていないようである。2路説とは $2BH^+ + 2e \rightarrow H_2$ (ガス) の全反応速度が, 電極表面で同時に, 且つ同程度の速度で起る2つの反応によつて支配されるもの, と定義してよかろう。

上記諸機構のすべてを考慮した, $2H^+ 2e \rightarrow H_2$ の反応に関する一般式については Bockris[16] を参照されたい。

## B. 緩放電説 (*The slow discharge theory*)

### 1. 汎緩放電説 (*General slow discharge theory*)

#### (a) 本　質　論

水素分子発生反応に於いては中和がおそい段階であるという 1924 年の Smits[149] の示唆は, Tafel 機構では説明出来なかつた Baars[6] 及び Bowden 及び Rideal[31] の充電曲線のデータを基にして, 1930 年 Erdey-Grúz 及び Volmer[50] によつて定量的に発展せられた。Erdey-Grúz 及び Wick[51] は, この取扱いで電極—溶液界面の非対称のエネルギー障壁というものを考慮した。

Gurney[33] は, 陰極からある距離の所でトンネル効果で出てきた電子が中和をおこすと仮定して, 理論を量子力学的に展開した (この仕事の review は Fowler[65] を見よ)。Gurney の理論は今では次の理由で却けられている; (i) この機構では活性化エネルギーが観測される値よりもずうつと大きくなることを Topley 及び Eyring[154] が示している; (ii) この理論によると, 過電圧は陰極物質およびその表面の性質に無関係でなければならない。実際には一定電流密度での過電圧は金属の仕事函数が増加するに従つて減少し[13),14),16)], 又表面の性質に著しく影響されるのである。(ii) の理由は他の放電説にも必然的にあてはまるというわけではない。放電説のあるものは電極表面上の吸着水素原子の影響を仮定して後の因子を説明しているのである。

これらの諸理論は水素過電圧が pH に従うことを示す。しかし水銀電極では稀薄溶液ではそうはならない。この難点を Frumkin[66] は, 溶液内部と電気二重層との水素イオン濃度の差を考慮に入れることで避けている; すなわち, i) 二重層に Stern 理論が成立する, ii) 溶液が稀薄であると仮定し,

$$(C_{H^+})_{D.L} = (C_{H^+})\, e^{-\frac{\psi F}{RT}} \tag{10}$$

$$\psi = \psi_0 + \frac{RT}{F} \log C_{H^+} \tag{11}$$

ここで, $(C_{H^+})_{D.}$ は二重層の水素イオン濃度, $(C_{H^+})$ は溶液内部のそれ, $\psi$ は電極表面から1イオン半径のところの溶液内部からはかつた電位である。$\psi$ は初めは近似的に動電気的電位 (*electrokinetic potential*) と同じとされた*。

* 式 (11) は Stern 理論の粗い近似である。式 (10) と (11) は $(C_{H^+})_{D.L}$ が pH に無関係でなければ一致しない。

式(10)は陰極表面の近くの溶液が水素イオンの飽和に遠ければ正しい。負の分極のときは通常そうであるが，そのときには水銀—溶液界面の知られた静電容量からの計算から，そうなることが分る[66]。

電極のある電流密度に於ける電位を $E$ としよう。電極表面でのイオン中和の速度を支配するのは Stern 二重層の Helmboltz 部分の電位だけだとすると

$$\vec{i} = k_1 (C_{H^+})_{D.L.} e^{-\frac{[a_1(E-\varphi)F]}{RT}} \tag{12}$$

同様に

$$\overleftarrow{i} = k_2 (C_H) e^{-\frac{[a_2(E-\psi)F]}{RT}} \tag{13}$$

ここで $C_H$ は電極に於ける水素原子の濃度，$k_1$ および $k_2$ は速度恒数，$a_1$ および $a_2$ は意味不明の恒数である。

$E=E_r$ (可逆電位) ならば式(5)は正しい。

式(5)，(12)および(13)から $E_r$ を計算し，$E_r$ に対する Nernst の熱力学的式とを比較すれば

$$a_1+a_2 = 1$$

であることがわかる。

一般に中和反応の速度が陰極表面 1 cm² 当り $i_c$ amp ならば

$$i_c = \vec{i} - \overleftarrow{i}$$

$$= k_1 (C_{H^+})_{D.L.} e^{-\frac{[E-\psi]a_1F}{RT}} - k_2 (C_H) e^{\frac{[E-\psi]a_2F}{RT}} \tag{14}$$

十分に高い電流密度に於いては $\vec{i} \gg \overleftarrow{i}$，従つて式(14)および $E_r$ に対する式から

$$\eta = 常数 - \frac{RT}{a_1F} \log i_c - \left(1-\frac{1}{a_1}\right) \frac{RT}{F} \log C_{H^+} + \left(1-\frac{1}{a_1}\right) \psi \tag{15}$$

従つて式(11)を仮定すれば次の様になる。

$$\eta = 常数 - \frac{RT}{a_1F} \log i \tag{16}$$

極小電流密度に対しては，式(14)の第2項が無視出来なくなるから，Tafel 線は log 電流密度軸に漸近する様になる。小電流密度で過電圧が電流密度に比例するという結論は Frumkin の汎緩放電説からは得られない。

式(15)により純溶液では pH 変化は過電圧に影響しない。この結果は，式(11)が正確でないことと，更にイオンの吸着ポテンシャルが無視出来るという根本的仮定が用いられていることによる。過剰の中性塩を加えても，$\psi$ は一定，従つて一定電流密度に於いて

$$\eta = 常数 - \left(1-\frac{1}{a}\right) \frac{RT}{F} \log (C_{H^+}) \tag{18}$$

但し常数項は pH に無関係である。

一定の pH と電流密度に於いては，中性塩添加に対しては式(15)から

$$\eta+\psi = 一定$$

である。

### b) 汎緩放電説の展開

Essin[55] は，活量係数および濃度過電圧を考慮して Erdey-Grúz 及び Volmer[50] の理論を一般化した。

最近の発展は，主に酸の高濃度に於ける pH および塩の過電圧に対する影響の解釈についてなされている。

Jofa 及び Frumkin[105] は二重層にイオン—溶媒間の相互作用を導入する事を試みた。彼らは，基本理論の $[\alpha(E-\psi)+\psi]F$ と同等な遷移状態のエネルギーに，電極面での solvation の変化に起因する遷移状態と溶液内部の水素イオンの活量係数の差に対する補正項を付け加えたのである。そうすれば上項に相当するエネルギーは $[\alpha(E-\psi)+\psi]F+RT\log f_T-RT\log f_{H^+}$ となる。但し，$f_T$, $f_{H^+}$ は夫々遷移状態，溶液内部の水素イオンの活量係数である。

かくて，

$$i_c = k_1\frac{f_T}{f_{H^+}}(C_{H^+})\,e^{-\frac{[\alpha(E-\psi)+\psi]F}{RT}} \tag{19}$$

$$f_T = f_{H^+}^{(1+\alpha')}$$

とすれば

$$i_c = k_1 C_{H^+} f_{H^+}^{\alpha'} e^{-\frac{[\alpha(E-\psi)+\psi]F}{RT}} \tag{21}$$

従つて

$$\eta = 常数-\frac{RT}{\alpha F}\log i+\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\frac{RT}{F}\log C_{H^+}$$
$$+\left(\frac{\alpha'}{\alpha}-1\right)\frac{RT}{F}\log f_{H^+}-\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi. \tag{22}$$

式(11)が適用出来れば，過電圧の pH による変化は $f_{H^+}$ のみによる。これはあり得べからざることである。というのは，若し $f_{H^+}$ が陰イオン量一定（例えば塩酸—食塩混合液）で変化すれば過電圧が一定に留まつているはずだからである。更に水銀陰極で見出された過電圧の pH による諸変化は陰極電位に関係している。だから多分，陰イオンが二重層中に存在しているにちがいない[105]。従つて pH による変化は，主として濃厚溶液で式(11)が適用出来ないということによる。

放電説にとつて甚だ興味のあるのは，Fedotov[58] の仕事である。彼は電位降下曲線から計

算した静電容量を用いて，水銀に対しては$5\times10^{-6}$から$5\times10^{-3}$ amp/cm$^2$に至る電流密度域，すなわち(極)高過電圧域で，二重層の容量として一般に認められている値 (18～20 $\mu F$/cm) が得られることを示した。この事は，この電流密度域では水銀表面上の水素原子の量が変化しないということを示す。Frumkin[72] は，これはこの条件下で分極された水銀の表面には水素原子が存在しないことを意味し，従つて水銀陰極では再結合機構 (*slow combination mechanism*) は重要ではあり得ないと考えている。

### c. 汎緩放電説の基本的考え方

水銀陰極についての，この理論と実験との一致は定性的によいものである。しかし，次の様な諸難点が生ずる。(i) 定数 $\alpha$ に対して特別の解釈が与えられない (Horiuti 及び Polanyi[100] を見よ)。$\alpha=\frac{1}{2}$ の値は純経験的で理論的根拠を有つていない。しかし他の理論 (例えば Eyring[57] や Hickling[95] の如き) は合理的な理論的評価を $\alpha$ に与えることが出来る。

(ii) 他の諸機構とは対蹠的にこの理論は正確な数値計算を行うというわけにゆかない[65],[99],[135]。

(iii) 放電過程に対する水素原子の吸着効果が不定である。高過電圧金属では吸着水素原子は金属表面にあつてはならないと仮定してしまう (Fedotov の仕事に対する Frumkin の結論[72] 等を見よ)。従つて，この理論は，仕事函数等表面の性質と高過電圧金属の過電圧とを関連させて論ずることをしない。

(iv) 大多数のイオンの放電というものは，大きな過電圧を要せずに進行するものである。とくにプロトンの放電が遅い段階でなければいけないという理由が明らかでない。

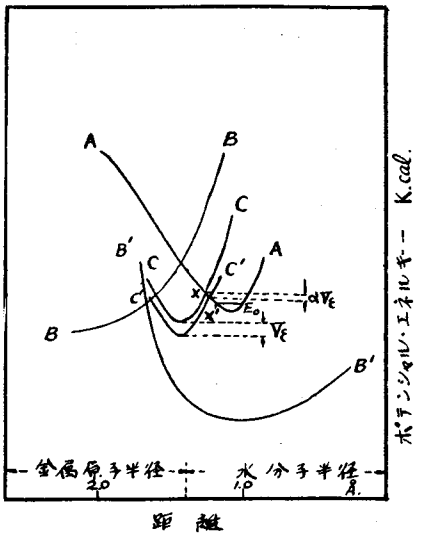
### (2) エネルギー準位緩放電説

Horiuti 及び Polanyi[100] は，はじめてエネルギー準位図表によつて，プロトンの放電 (著者らによれば "プロトン移動") を考察した。彼らは，表面で接触される反応が律速的であるという仮定を用いる必要なしに，放電したプロトンから形成される水素原子の吸着を仮定し，それらの吸着状態がプロトンの放電速度に影響を与えるとして，金属表面の性質と過電圧との実験的関連を理解し得ることをはじめて指摘した。

Butler[37] は Horiuti 及び Polanyi 及び Gurney の見解を発展させた。水素原子の最低エネルギー準位から1箇の電子を取去るに要するエネルギーはイオン化電圧 I である。$\phi$ を金属の仕事函数とし，$\phi<$I ならば，電子は陰極物質から隣接した水素原子へ通過しうる。溶液に於いては，安定化する作用のある solvation エネルギー (L) 及び水と水素原子間の反撥エネルギー (R) とを考えに入れねばならないから，$\phi<$I−L−R が中和のための条件となる。これは金属—溶液界面の電位差が零のとき正しい。この電位差が V であれば $\phi+$Ve$<$I−L−R が中和のための条件である。金属が低過電圧のもであれば，その金属上への水素原子の吸着エネルギー

が更に追加され，$\phi+Ve<I-L+A-R$ である。

かかる放電条件は距離に対するポテンシャル・エネルギーの plot で表すことが出来る（第8図）。AA は L の曲線を表し，プロトンと水との間の相互作用は I に相当するだけ持ちあげてある。BB は $\phi+Ve$ だけ垂直にあげられた R の曲線を表わす。後者の曲線を A を表わす曲線と組合わせれば，$\phi+Ve+R-A$ を表わす曲線が得られる。水分子の中心と陰極の金属原子の中心との距離はそれらの半径の和であると仮定した。CC は $\phi+Ve$ だけあげられた R—A の組合わされた曲線を表わす。



第 8 圖

C′C′ が電子準位 $\phi-\Delta\phi$ に対する $\phi+Ve-R+A$ を表わすとすれば，この準位に電子を見出す確率は $e^{-\Delta\phi/RT}$ に比例する。C′C′ は X′ で AA と交わるから，$\phi-\Delta\phi$ の準位にある電子は X′ に対応するエネルギー準位 E にあるイオンを中和することとが出来る。イオンがこのエネルギーを有つ確率は $e^{(E_0-E)/RT}$ である。

従つて

$$i=\int_{E_0}^{E} e^{(E_0-E)/RT}\cdot e^{-\Delta\phi/RT}\cdot \mathrm{const}\cdot dE \tag{23}$$

さて

$$\Delta\phi=-\frac{m_c-m_A}{m_A}(E'-E)=\frac{1}{a}(E'-E) \tag{24}$$

であるから

$$i=\int_{E_0}^{E} e^{(E_0-E)/RT}\cdot e^{(E'-E)/RT}\cdot \mathrm{const}\cdot dE \tag{25}$$

ここで

$$\frac{dE'}{edV}=a$$

なる関係によつて

$$V=a'-\frac{RT}{aF}\,\mathrm{og}\,i$$

が得られる。

Butler の放電説はプロトン放電のモデルを画くのに特に有用である。しかし次の様な曖昧さが存在している，(i) 含まれる律速段階が不明である，(ii) 濃度因子および電気二重層の構造の影響を取扱つていない。$V$ が絶対的陰極電位であるとすれば，電流に対する式に濃度項が導

入され，したがつて過電圧の濃度に対する正しい依存が得られない[24]。エネルギー準位緩放電説の厳密な動力学的取扱は価値あるものであろう。

### 3. 水素分子イオン説

Horiuti, Okamoto 及び Hirota[99] は高水素過電圧金属における律速段階は $BH_2^+$ イオンの中和であることを示した。この機構は汎緩放電説と類似している。そこで水素発生中に陰極附近に $H_2^+$ が存在することを示す支持事実を見出す方向に注意が向けられたのである。

静電容量 $C$ の簡単な Helmholtz 二重層を考えると

$$-CE = \epsilon\,(n_{H^+} + n_{H_2^+}) \tag{28}$$

但し $E$ は絶対電極電位，$\epsilon$ は素電荷，$n_{H^+}$，$n_{H_2^+}$ は夫々電極面 1 cm² 当りに存在する $H^+$，$H_2^+$ の数である。従つて単位面積の表面を創り出すに要する電気量は

$$q = \epsilon\,(n_{H^+} + 2n_{H_2^+}) \tag{28 a}$$

$n_{H^+}$ および $2n_{H_2^+}$ は，平衡

$$B(H_2^+) \rightleftharpoons (H)_{Ads.} + BH^+ + e$$

を考えることによつて電位の函数として計算され，従つて平衡に於いては

$$F\eta = RT \log \frac{n_{H_2^+}}{n_{H^+} C_{H^+}} + C'$$

$C'$ は常数である。

このようにして（即ち $H_2^+$ の存在を仮定して），$\eta$ の函数として計算した電気量曲線は，著者らによつて水銀滴下電極で得られた実験結果と定量的に一致する。しかしその実験結果は他の研究者の結果とは若干異つている。$\alpha$ は，$H^+$ と $H_2^+$ のポテンシヤル・エネルギー—距離関係の交点に於ける相対的勾配から与えられることが示され，水銀表面での反撥を考慮した場合，実験と全くよく一致して 0.6 となる。

この理論は，明らかに上に考察した理論とは違つて，合理的な定量的計算を基礎としている。しかし一つの測定に基ずいているだけのこの直接的実験的支持は薄弱であることを考えねばならない。

$H_2^+$ イオンは，主としてポーラログラフのデータに基づいているところの Heyrovsky の理論[87] にも現われていることを指摘しよう。そこでは，$H_2^+$ は $H_{Ads.}$ と溶媒分子との結合から形成されている：

$$M{-}H + H{-}OH \longrightarrow H_2^+ + OH^-.$$

$H_2^+$ の存在に対する直接的支持は何もない*。

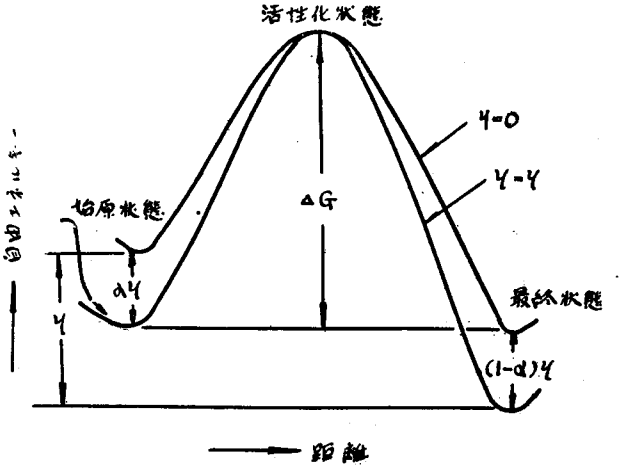
---

* ポーラログラフのデータを過電圧で説明するには，主としてこの仕事に於いて電流密度に関する知見の欠乏による困難が存在する。

## 4. 緩プロトン移行説 (*The slow prototropic transfer theory*)

### a) 本 質 論

Eyring, Glasstone 及び Laidler[57] は，絶対反応速度論を次のように水素過電圧に適用した。$a$ が電極表面での陰極放電の律速段階の速度に効く過電圧の分率であるならば (第 9 図),




第 9 図

$$i_c = \frac{F}{N}\left[C_1 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^{*}+\alpha\eta F}{RT}} - C_2 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_2^{*}+(1-\alpha)\eta F}{RT}}\right] \tag{30}$$

但し，$C_1$, $C_2$ は夫々陰極および陽極電流を支配する律速段階の反応種の濃度である。

$\vec{i} \gg \overleftarrow{i}$

の場合

$$\eta = \frac{RT}{aF}\log\frac{FC_1kT}{Nh} - \frac{\Delta G_1^*}{aF} - \frac{RT}{aF}\log i \tag{31}$$

又は

$$\eta = a - \frac{RT}{aF}\log i \tag{9}$$

但し，$a$ は pH に無関係な常数である。

$\eta$ が小さくて式 (30) の逆過程に対する項が無視出来ない場合には，$C_1 = C_2$, $\Delta G_1^* = \Delta G_2^*$, および $\eta < 0.03$ V を仮定して

$$\eta = -\frac{NhRT}{F^2C_1kT} e^{\frac{\Delta G_1^*}{RT}} \cdot i \tag{32}$$

これらの一般式は反応の律速段階を計算するのに役立つ。

$\eta=0$ ならば，$i=i_0$ であつて

$$i_0=\left(\frac{F}{N}C_1\frac{kT}{h}e^{\frac{\Delta S^*}{R}}\right)e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{33}$$

又は

$$i_0=B\cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{34}$$

但し

$$B=\frac{F}{N}C_1\frac{kT}{h}e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \tag{35}$$

$i_0$ という量は，低および中位の電流密度における過電圧の結果を外挿することによつて得られ $\Delta H^*$ は温度係数の知見から計算出来る。従つて $B$ は式(35)から求められる。

著者らは，$\Delta H^*$ に対する僅かの実験値から，$B$ は陰極物質あるいは溶液の pH に無関係で実質的に恒定であると結論している。例外は，何らかの外的因子，例えばアルカリ性溶液で水銀陰極上での水素発生中に於けるアマルガム生成のごとき，によるものと考えられる。従つて $C$ および $\Delta S^*$ は恒定，即ち律速反応種の濃度は一定で pH に無関係であるということになる。故にこの反応種は水でなければならない，そしてその水が律速反応に含まれていなければならない。

陰極は，水分子の一層で覆われ，その層の隣りに溶液に結合したもう一層の水分子があると仮定する。律速段階は，溶液層の水分子から電極層の水分子へのプロトンの移行，即ち

$$\text{溶液} \text{ —— } H_2O\,H_2O \text{ —— 金属} \longrightarrow$$

$$\underset{-}{HO}\cdots\cdots\underset{+}{H}\cdots\cdots H_2O\,HO^- + H_2O\text{—}\underset{H}{\text{—}}M \tag{36}$$

電極面 1 cm$^2$ 当りの水分子の数 $C_i$ は約 $10^{15}$ である。$\Delta S^*$ は，上述の事から律速段階が水分子のイオン化と類似しており，従つてエントロピー変化はそれと同程度の約 −34 cal/gr-mole であるから，粗く見積ることが出来る。式(35)で $C_i$ および $\Delta S^*$ のこれらの値および他の常数の通常の値を用いて，$B$ を計算すれば，式(34)によつて実験結果から計算される値と同程度の値が得られる。

### b) 緩プロトン移行説の根本的な考え方

この理論はその根本仮定に明らかに定量的基礎を有する利点をもつている。$\alpha$ は，$\eta F$ の放電反応の始原状態と活性化状態との間の有効な分率であつて，適当な論理を用いれば $\alpha$ に $\frac{1}{2}$ の値を与える。

Frumkin[69] は水分子の層が陰極に附着しているという仮定を批判している。この概念の現実性を評価することは困難である。Schaaf[144] は，白金の熱イオン放射に対する水及びアルコール蒸気の効果の観察から，可逆的物理吸着はあるが化学吸着はないと結論した。Cassel

及び Salditt[41] は，水銀の分極されてない界面では蒸気の吸着はその分子の双極子能率に第一に依存するのではなくむしろ分子の大きさと分子屈折率に依存する（例えばベンゼンは強く吸着されるが水は全然しない）ことを見出した。この事実は，電極に附着した水分子の化学吸着層を否定する様であるが，これは分極されない固一気型の界面で成立することである。分極された固一液界面で，強極性溶媒分子が負に帯電した陰極に垂直に配位しない，又は化学吸着さえも起らないということはありそうに思われない。この静電気的な附着はこの理論におけるモデルの要求に合う。しかし H/D 交換 (*conversion*) が触媒上の水の存在によつて毒されるという事[48] は指摘するに値する。

溶媒分子の陰極層および溶液層の実在性は，$\alpha=\frac{1}{2}$ という値がその基礎としているところの陰極から溶液への電位の降下が対称であるという事を必ずしも意味しない。電気二重層の近代的諸理論によれば，拡散部分が在ることになつているし，陰極の反応を支配する電位が非拡散部分のみに作用するのだという仮定をすべき先験的な理由はない様に思われる。更に，プロトン移行説の二つの溶媒層は，溶液側では分子は溶媒の構造と同じように配置し，一方陰極側ではより単独の物の如く働いているのだろうから，厳密に対称型であるという事はなさそうである。従つて $\alpha=\frac{1}{2}$ という値の説明は単純化され過ぎている様である。

更に，式 (30) 及びそれ以後の式に於ける $\eta$ の物理的意味に関して根本的な難点がある。$\eta$ が過電圧であると仮定されているが，陰極に於ける律速段階の動力学は陰極一溶液間電位差の函数であるから，明らかに正しくない。この難点及び陰極一溶液界面で仮定された二重層の構造の型が電極一溶液界面に於ける他のいくつかの（特に動電気的 (electrokinetic) な）現象の説明に成功したものと異るという事実が，Kimball, Glasstone 及び Glassner[114] によつて議論されている。彼らは $\eta$ を過電圧とみなし続ける，従つて電極一溶極界面に於いてプロトンが乗越えるべき二つの異つたエネルギー障壁を有する異る二つの二重層を仮定しなければならない。電極に近い方の障壁はより高く，従つて過電圧は本質的にこの内側の層を横切つて形成される。他方水素イオン濃度の変化に起因する平衡電位の変化は外側の層を通して生ずる。このことの定量的展開は複雑であり不確かである。プロトンの放電が律速段階であれば，$\eta$ は pH の函数であるが，プロトン移行が律速的であれば，$\eta$ は pH に無関係である。そのために後の機構が受入れられる。pH による二重層の構造変化も，二重層に於けるイオン一溶媒間の相互作用も考慮されていない。この関連での $\eta$ の議論[23),114] では，過電圧が一般に pH によつて変化し，pH に依らないのは例外であるという事が認識されていない。かくて式 (30) の $\eta$ の意義に関する議論は誤つていると思われる。

現在のところ $B$ の pH に対する依存性を決定的に評価するにはデータが不十分である[3),29),36),97),108),111),152]。第 3 表に種々の系に対する利用出来る結果をあげる。

第3表 $B$ の pH 依存性

| 系 | $B$ | 系 | $B$ |
|---|---|---|---|
| 水素過電圧 | | Hg/0.1N NaOH | $2\times10^{-2}$ |
| Hg/0.2N $H_2SO_4$ | $1\times10^{2}$ | Pt (平滑)/0.1N NaOH | $4\times10^{-2}$ |
| Ga/0.2N $H_2SO_4$ | $3\times10^{2}$ | Hg/0.2N $D_2SO_4$ | $2\times10^{-3}$ |
| Wood 合金/0.1N $H_2SO_4$ | $1\times10^{2}$ | Pb/N HCl | $3\times10^{0}$ |
| Cu/N HCl | $4\times10^{2}$ | 酸素過電圧*) | |
| Pt (平滑)/0.2N $H_2SO_4$ | $2\times10^{2}$ | Pt/0.2N $H_2SO_4$ | $5\times10^{2}$ |
| Pd/0.2N $H_2SO_4$ | $1\times10^{2}$ | Pt/0.1N NaOH | $1\times10^{0}$ |

*) プロトン移行説の利点は，それが上述の水素過電圧の機構の逆によつて酸素過電圧の説明を与える点にある。酸素過電圧から計算される $B$ の値は同じでなければならぬ，そのためここにのせた。

これらの値から $B$ が溶液の pH によらず一定であるという著者らの主張に対する証明は殆んどなく，その“一定な”値の大部分は同じ pH の溶液のものであるという工合である*。そこで Butler[38] は式

$$i_0 = B\,e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

の代りに

$$i_0 = (C_{H^+})\,B'\,e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

と書けば，$B$ のときより $B'$ に対して僅かばかりよい一定値が得られることを示した。濃塩酸溶液での水銀陰極に対する温度係数データは濃度範囲 1～10N で使用出来る[108),109)]。それらの結果から計算された $B$ の値は $10^{-6}$ から $10^{5}$ まで変つている。故に，この理論は濃酸性溶液では決定的に正しくない[17)]。

現在のところ，プロトン移行説を過電圧に対する一般理論として受け入れることは種々の困難によつて妨げられている。しかしその研究方法は他のもの以上の利点をもち，$i_0$, $\Delta H^*$ および $\Delta S^*$ に関する更に多くのデータが利用出来る様になれれば，この方法によつて与えられた系に対して有効な律速段階に確かな見積をつけることが可能となるかも知れない。

### C. 再結合説 (*Slow combination theories*)

#### 1. 接 触 機 構

接触機構は二つの根本的に異なつた方法で取扱われて来た。ここでは電極電位と“起電力活性 (*electromotively active*)”物質の濃度との間の古典熱力学的関係式を適用出来ると仮定すること，および濃度と電流とを結びつけることによつて $\eta$ と電流密度との関係を得ることが可

* 0.1N 水酸化ナトリウム中に於ける水銀に対する値も含まれる。Bowden 及び Kenyon[113] によつてアマルガム生成はこの系で低電流密度では重要でないことが示された。

能である。又，反応速度に対する電極電位の若干の効果を仮定することにより，純粋に動力学的方法を使用しうる。これらの二つの方法は夫々"準熱力学的 (*quasi-thermodynamic*)" 及び"動力学的 (*kinetic*)" 接触理論と称することができる。

### a) 準熱力學的接觸理論

#### i) 本 質 論

Tafel[1,3] は，電極表面の二箇の水素原子の，おそい再結合がその表面濃度を支配すると考えた。原子狀水素は起電活性である，即ち吸着水素原子の濃度が増すと電極電位は更に負になると仮定されている。$n$, $n_r$ を夫々通過電流密度が $i_1$ である電極上，及び可逆水素電極上の 1 cm$^2$ 当りの水素原子の数とし，可逆電位とイオン活量との間の Nernst の式と類似した式が適用できるとすれば，陽極電流を無視して，

$$E-E_r = \eta = \frac{RT}{F}\log\frac{n_r}{n} \tag{37}$$

反応 MH+MH→$H_2$ の反応次数が 2 であれば*，$i=kn^2$ であるから，

$$\eta = a-\frac{RT}{2F}\log i \tag{39}$$

但し $a$ は一定温度で定数である。

この理論は電極物質と過電圧との間の関係，即ち良い接触能力を有する金属では低く，不良触媒では高いという明確な解釈を与える。式(39)は，その $b$ 因子が $\frac{RT}{2F}$ であるから，明らかに正しくない。式(38)で反応次数を $x$ とすれば $b=\frac{RT}{xF}$，$b=0.12$ ならば $x=\frac{1}{2}$ であつて説明は不可能なのである。

Tafel の理論では次の二つの重要な困難に出合う。即ち，(1) Tafel 式で $b$ の値はわずかの金属にしか見出されない値である，(2) 可逆電極に於ける気体水素に関しては正しいが，"吸着" 水素に対して電極電位に対する熱力学的関係式が適用できるという実験的根拠がない。第一の困難を避けるために，電極表面の外側の水素原子の濃度は，吸着等温式によつて吸着水素原子の濃度と結合すべきだということが示唆されている。そうすれば，$b=\frac{mRT}{F}$ となり，$m$ をおよそ 1～6 とすれば広い領域にわたつて実験的に観測される $b$ の値が満足に説明される。(帯電した界面での合理的な範囲として $m$ を 1～10 とすれば $b$ は近似的に 0.03～0.30)。

Hickling 及び Salt は $b$ を求めるのに本質的にはこの方法を利用し，電極電位の式を，(溶解 ?) 水素原子が圧 $P_H$ で存在する結果として考えうるところの原子狀水素圧によつて表わした。

即ち

---

* 律速的再結合が MH+MH→$H_2$ (気) であるか，MH+H→$H_2$ (気) であるかによつて，反応次数は 2 又は 1 であるべきである。

$$E-E_r = \eta = -1.98-\frac{RT}{F}\log P_{\mathrm{H}} \tag{41}$$

但し −1.98 は水素原子電極の標準電極電位である。

また，$k_1$，$k_2$ を常数として

$$i = k_1 n^2 \quad 及び \quad n = k_2 P_{\mathrm{H}}^{\frac{1}{m}} \tag{42}$$

故に，

$$\eta = a-\frac{mRT}{2F}\log i \tag{43}$$

$a$ は一定温度で pH によらぬ定数である。

高電流密度で，ある程度電極表面が飽和した場合には，Hickling 及び Salt は陰極での水素発生のうち，電気化学機構で起る割合が増加すると考えている。電流密度が更に増加すれば，吸着水素原子は増加しなくなり，$P_{\mathrm{H}}$ も，従つて過電圧も一定となる（実験部分は 113 頁を見よ）。

Hickling 及び Salt の理論は，多くの“電極因子”の効果の満足な定量的記述を与えるが，溶液因子，例えば pH 変化，の取扱にはあまり有用でない。この理論は，Tafel の理論の利点——$a$ の合理的解釈——を保持し，そして $b$ に対して他の多くの理論に比して合理的な説明を与えるものである。

しかし，過電圧 1 V に相当する水素原子の圧はこの理論によれば $10^{-16.9}$ 気圧であつて，大まかに気体水素原子の 100 層の厚さを仮定すれば，この圧力は電極面 1 $cm^2$ 当り $10^{-4}$ 箇の原子数に相当する[11]。このような異常な濃度は速かに移行しつつある原子の定常濃度であるということで説明することは困難である。1 秒間に $z$ 箇の原子が単位面積を通して $x$ cm/sec の速度で移行しているとすれば，原子の濃度は $\frac{z}{x}$ atoms/cc。電流を $i$ とすれば $z=\frac{iN}{F}$，したがつて水素原子の濃度は 1 cc 当り $\frac{iN}{xF}$ であつて，上述の容積中で $10^{-4}$ 原子の濃度に相当する 1 cc 中の原子数，$10^2$ atoms/cc，に殆んど等しいはずである（即ち水銀陰極で $10^{-3}$ amp/$cm^2$）。従つて $x=10^{13}$ cm/sec[136]。これらの結果は，Hickling 及び Salt のモデルに与えられる厳密な物理的意味が制限されたものであることを示す。

### ii) 準熱力學的接觸説の根本的考え方

これらの理論の著しい困難は，諸過程が平衡にない様な電極の電位を表わすのに，熱力学的関係式を用いる点にある。Freundlich のごとき吸着等温式を用いることも同様の点で批判されうる。

Tafel[153] 及び Hickling 及び Salt[95] の，吸着状態及び溶解状態にある，起電力のある水素原子の仮定は，直接的な証拠なしになされたものである。またこれらの理論では，二重層についての取扱は殆んどしないので，過電圧を“溶液因子”の函数として表わすことが不可能である。

逆に，上述の再結合説は過電圧（特に“電極因子”）及びその関連現象（例えば，電解還元）の解釈に満足な定性的モデルを与える。その正確な定式化は準熱力学的基礎によつたのでは困難と思われる。

### b) 動力學的接觸理論

これは，Okamoto, Horiuti 及び Hirota[99] によりニッケル陰極に対し，詳細な理論的取扱によつて展開されたもので，遷移状態法を用い，ニッケル表面上の水素原子間の反撥力を考慮している。

この機構が与えられた金属に対して存在することの制限条件は明らかに最低吸着状態の準位である（Topley 及び Eyring[154] を見よ）。吸着水素原子が事実上無極性であると仮定して，反応 $MH+MH \rightarrow H_2$ に遷移状態法を用いれば，

$$\text{結合速度} \qquad V = KG\,e^{-\frac{\epsilon_{H_2}}{kT}} \cdot \frac{n}{P^2} \tag{44}$$

$$\text{解離速度} \qquad V' = KG\,e^{-\frac{\epsilon_{H_2}}{kT}} \cdot \frac{n}{Q_{H_2}} \tag{45}$$

但し，$G$ は解離又は再結合が起る金属原子の隣接対の数，$\epsilon_{H_2}$ は活性化状態における H—H の極小ポテンシヤル・エネルギー，$n$ は単位容積当りの水素分子の数であり

$$Q_{H_2} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}4\pi^2 IkT}{h^5 \sinh \dfrac{h\nu_{H_2}}{2kT}}\, e^{-\frac{\epsilon_{H_2}}{kT}} \tag{46}$$

$$K = \frac{kT}{h}(1-\theta)^2 e^{-\frac{u^*\theta}{kT}} \sum_{j=0}^{j=5} \frac{1}{2} \sinh \frac{h\nu_{H_2,i,j}}{2kT} \tag{47}$$

$$q = e^{\frac{\epsilon_{H^+}+u\theta}{kT}} \sum_{j=0}^{j=5} \frac{1}{2} \sinh \frac{h\nu_{H_2}}{2kT} \tag{48}$$

$$\frac{1-\theta}{\theta} = \sqrt{\frac{Q_{H_2}}{\dfrac{n}{q}}}\, e^{\frac{FE}{RT}}, \quad P = \sqrt{\frac{Q_{H_2}}{n}}\, e^{\frac{FE}{RT}} \tag{49}$$

但し $\theta$ は化学吸着原子の吸着率，$\epsilon_{H_2} = -109.12$ kg-cal；$\nu_{H_2,i,j} = 936,\ 87,\ 1704,\ 368,\ 626\ \mathrm{cm}^{-1}$ ＝活性化状態における H—H の基準振動数；$\nu_{H,i,j} = 417,\ 479,\ 1900\ \mathrm{cm}^{-1}$ ＝吸着状度における水素の基準振動数；$\nu_{H_2} = 4417.2\ \mathrm{cm}^{-1}$ ＝水素分子の調和振動数；$I = 4.65 \times 10^{-41}$ gr-cm$^2$ ＝水素分子の慣性能率；$u = 5.65$ kg-cal は $\theta = 1$ における周囲の水素による吸着水素の反撥ポテンシャル $u^* = 6.70$ kg-cal は周囲の化学吸着原子による活性化状態にある H—H の反撥ポテンシャルである。

定常陰極電流は，

$$i = 2KG\,e^{-\frac{\epsilon_{H_2}}{kT}}\left(\frac{1}{P^2}-\frac{n}{Q_{H_2}}\right) \tag{50}$$

この表式の吟味は，ニッケル電極について $G$ をこの式及び交換反応から計算し，その結果と化学吸着水素原子に対して利用しうる単位面積当りの金属原子数 $z$ とを比較することによつて行われた。得られたこれらの三つの値は夫々 $4\times10^{-14}$, $2\times10^{-14}$, $2\times10^{-14}$ である。$i$ の直接計算も低電流密度で実験とよく一致し，また $\alpha$ は 0.7 と計算された (ニッケルに対する計算値は酸性溶液で 0.6)。

この理論に対する批判は主として，この機構によると限界電流密度が非常に低い電流密度のところに予想されるということに基ずいてなされる。現在のところ，これは観則されていない。また金属—水素の結合が無極性であるという仮定も疑わしい。又合理的な双極子能率を持つと仮定すると計算される $\alpha$ の値は誤つたものになる[70]。

逆に，この理論は低電流密度に於けるニッケルの過電圧に対して定量的に正しい値を与え又これまでに提出された水素過電圧の厳密な動力学的理論のうちで最も徹底的な研究である。この方法は更に多くの研究を促している。

## 2. 電氣化學的理論

動作水素電極に於ける律速段階は，ある条件下では solvate した水素イオンと吸着水素原子及び電子が結合して気体水素を形成するところであるということが，Kobozev 及び Nekrasov[118] によつてはじめて示唆された。 Horiuti 及び Okamoto[93] もまたこの機構を利用した。簡明な取扱は Frumkin[67] によつて次の様に与えられた:

今仮りに $\psi$ が 0 であるとし，$C_{H^+}$ を表面に吸着した水素イオンの数，$n$ を表面上の吸着中心の数，$E$ を陰極電位とする。

次の反応 (i, ii 及び iii) が起る

$$BH^+ + e \longrightarrow \dot{M}H \tag{i}$$

この過程の速度は

$$R_1 = k_1\left(1-\frac{C_H}{n}\right)C_{H^+}\,e^{-\frac{EF}{2RT}} \tag{51}$$

ここで $C_{H^+}$ は溶液内部に於ける (従つて $\psi=0$ ならば電極表面に於ける) 水素イオン濃度である。著者らは理論的証明なしに $\alpha=\frac{1}{2}$ の仮定を用いる。

$$MH \longrightarrow BH^+ + e \tag{ii}$$

この過程の速度は

$$R_2 = k_2\frac{C_H}{n}\,e^{\frac{EF}{2RT}} \tag{52}$$

$$MeH + BH^+ + e \longrightarrow H_2 \tag{iii}$$

$$R_3 = k_3 \frac{C_H}{n} C_{H^+} e^{-\frac{EF}{2RT}} \tag{53}$$

したがつて定常状態に於いては

$$k_1 \left(1 - \frac{C_H}{n}\right) C_{H^+} e^{-\frac{EF}{2RT}} - k_2 \frac{C_H}{n} e^{\frac{EF}{2RT}} - k_3 \frac{C_H}{n} C_{H^+} e^{-\frac{EF}{2RT}} = 0 \tag{54}$$

したがつて

$$\frac{C_H}{n} = \frac{k_1 C_{H^+}}{k_1 C_{H^+} + k_2 e^{\frac{EF}{RT}} + k_3 C_{H^+}} \tag{55}$$

また，反応 (iii) が律速段階であるというここの仮定によつて

$$i = 2F k_3 \frac{C_H}{n} C_{H^+} e^{-\frac{EF}{2RT}} \tag{56}$$

今 $\frac{C'_H}{n}$ を，与えられた電位 $E$ で水素イオンと原子の間の平衡に対応する電極表面上の水素原子の濃度とすると

$$k_1 \left(1 - \frac{C'_H}{n}\right) C_{H^+} e^{-\frac{EF}{2RT}} = k_2 \frac{C'_H}{n} e^{\frac{EF}{2RT}} \tag{57}$$

したがつて

$$\frac{C'_H}{n} = \frac{k_1 C_{H^+}}{k_1 C_{H^+} + k_2 e^{\frac{EF}{RT}}} \tag{58}$$

弱陰分極に対しては

$$k_2 e^{\frac{EF}{RT}} > k_1 C_{H^+} \tag{59}$$

であるから

$$\frac{C_H}{n} = \frac{C'_H}{n} = \frac{k_1}{k_2} C_{H^+} e^{-\frac{EF}{RT}} \tag{60}$$

この式及び式 (56) から

$$i = 2F \frac{k_1 k_3}{k_2} C^2_{H^+} e^{-\frac{3FE}{2RT}} \tag{61}$$

強分極に対しては

$$i = 2F \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_2} C_{H^+} e^{-\frac{EF}{2RT}} \tag{62}$$

この結果に対しては式 (59) と逆の条件がとられている。

式 (62) に $\psi$ 電位を導入し，変形すれば

$$\eta = k_4 + \frac{RT}{F} \log C_{H^+} - \psi - \frac{2RT}{F} \log i \tag{63}$$

ただし

$$k_4 = \frac{2RT}{F} \log 2F \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3} \tag{64}$$

は活量1の時の絶対水素電極電位である。

電気化学機構は，本質的には汎放電説と接触説とを結合したものであるから，水素過電圧の大部分の現象に対して満足な定性的説明を与えうる。しかし実験との定量的一致は不満足で例えばニッケル陰極について Legran 及び Levina[121] が見出した pH 及び塩類効果を満足に解釈できない*。

## D. その他の説

電極—溶液界面に於ける "接触抵抗 (*contact resistance*)" をもつた気体膜が過電圧の原因であるという古い説は最近 Porfirov[140] 及び Newbery[132] によつて支持された。

Lemarchands 及び Juda[122], Phomotov[137], Bonnemay[27] 及び Karpen[112] は上述の分類の何れにも属しない様な新しい理論的研究を報告している。

## E. 討 論

### 1. 水素過電壓に關連し定量的決定の價値ある諸量**

水素過電圧に関する過去の研究の多くは曖昧で，定性的であり，理論的興味からいつてあまり価値がない。種々の理論の数値的吟味に用いうる定量的結果こそ実験の目的でなければならないことは明らかである。これらを要約すると次の様になる。

(a) $\alpha$ 及び交換電流： $\alpha$ の変化は機構の変化に関する知識を得るのに特に重要である。すなわち水銀陰極で $\alpha$ の値はおよそ，酸性溶液で 0.5，アルカリ性容液で 0.25 であつて[113]，この二つの系で機構の異ることを示している。酸性水溶液中の特に高過電圧金属で $\alpha$ が 0.5 から著しくずれているのは不純物の存在を示すということは，証明されていないが可能である。$i_0$ は過電圧零に於ける反応 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ の速度の目安を与え，種々の金属上でこの速度に対する比較の標準となる。

(b) $\lambda$, 全電荷：

$$\lambda = \frac{RT}{Fi_0} \left( \frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{i=0} \tag{65}$$

ならば，$\lambda$ は陰極の反応に於ける律速段階に於いてエネルギー壁を通過する電荷の正味の数で

* 〔訳註〕電気化学機構は Hg，及び Pt に対して提出された機構であつて Ni に対しては接触機構のみというのが Horiuti らの理論である。したがつてこの批判は正しくない。

** この章および次の章では主要な文献のみをあげる。

あることを示すことができる*[16]。従つて$\lambda$の決定は機構の診断になる。式(65)はおよそ$\eta<10$ mVのみで正しいので，これに十分な程低い電流密度で過電圧を決定することは，高過電圧金属では非常に困難である。

(c) 限界電流密度： 濃度過電圧によるのではなく，水素活性化過電圧による限界電流の存在というものが接触説から期待されるのである。この限界電流は濃度効果によるものから，(i)電解質の濃度変化で，(反応の機構を変えてしまう程濃度を変えない限り）活性化過電圧による限界電流が比較的変らないこと，(ii)各金属で活性化過電圧による限界電流が異るとの期待から，高電流密度の同じ条件で各金属について測定すること，によつて区別することができる。

(d) 温度係数及び活性化エネルギー： 活性化エネルギーの決定は反応の機構決定に重要なものであることは良く知られている。示唆された機構をテストするにも大いに有力なものである。例えば電極表面の近くの溶液中に“遊離”水素原子が存在するということは不可能である。なぜなら，可逆水素電位に於ける過電圧の活性化エネルギーは5～20 kg-cal/gr-moleであ

---

* 〔訳註〕Bockrisによるderivationを示す(J. Electrochem. Soc., **99**, 169 (1952))。律速段階の正方向の反応速度$\vec{v}$は，始原系に於ける反応種の活量を$a_1$，反応速度恒数を$k_1$とすれば

$$\vec{v} = k_1 a_1 \qquad (\mathrm{I})$$

$k_1$は絶対反応速度論によつて

$$k_1 = K\frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{(\Delta G^*)_1}{RT}\right) \qquad (\mathrm{II})$$

$(\Delta G^*)_1$は律速段階の“標準活性化自由エネルギー”と名ずけられる量である。

又，正方向の電流に$\vec{i}$は$\vec{v}$を用いて

$$\vec{i} = \vec{v}\lambda F \qquad (\mathrm{III})$$

$\lambda$は律速素反応が一度起るに必要な電子の数である。

電極—溶液間の電位差$E$を与えたとき，その一部$\beta$のみがエネルギー障壁に影響するとすれば$(\Delta G_0^*)$は$(\Delta G^*)_1+\beta\lambda EF$で置き換えられる。同様に逆方向の律速段階の“標準活性化自由エネルギー”$(\Delta G^*)_2$は$(\Delta G^*)_2-(1-\beta)\lambda EF$となる。

式(III)に(I)及び(II)を代入し，可逆電極電位を$E_r$として$E-E_r=\eta$及び$\vec{i}=\overleftarrow{i}=i_0$の関係を用いれば

$$\vec{i} = i_0\exp\left(-\frac{\beta\lambda\eta F}{RT}\right)$$

$$\overleftarrow{i} = i_0\exp\left(\frac{(1-\beta)\lambda\eta F}{RT}\right)$$

故に

$$i = \vec{i}-\overleftarrow{i} = i_0\left[\exp\left(-\frac{\beta\lambda\eta F}{RT}\right)-\exp\left(\frac{(1-\beta)\lambda\eta F}{RT}\right)\right] \qquad (\mathrm{IV})$$

$\eta$が充分に小さいとき，exp函数は展開され，

$$i = -\frac{\lambda i_0\eta F}{RT}\ (\eta\to 0) \qquad (\mathrm{V})$$

従つて，$i$を$\eta$で微分し，$\lambda$を求めれば

$$\lambda = -\frac{RT}{Fi_0}\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_{\eta\to 0} \qquad (\mathrm{VI})$$

以上がBockrisのderivationである。 〔次頁へ続く〕

るのに対し，遊離水素原子の生成には約 50 kg-cal/gr-atom 必要[4] だからである。

更に，活性化エネルギーは $i_0$ と一緒で式(36)の $B$ の数値を与える，すなわちプロトン移行説の定量的テストを与える[19]。

(e) pH 及び塩効果：これらの因子に関する知識は汎緩放電説から得られる動電気的電位と過電圧との諸関係のために有用である。アルカリ性溶液に於いては，塩効果の方向の違いは汎緩放電説及びプロトン移行説に従う[4]。

(f) 電位降下 (decay)：分極電流を止めた直後の過電圧の降下の測定は陰極物質表面上の吸着水素の存在に関する知見を与える。その存在は過電圧—log 時間の関係式の勾配が Tafel 式の $b$ よりも小さくなる原因である[39]。

(g) 溶媒効果：例えば溶媒を水からメチルアルコールに変えると陰極物質に特有な影響を過電圧に与える。この効果は，放電説に定量的に関係しており，従つてそれらのテストとして用いることが出来る。水酸基を有するものから例えばエーテル性溶媒に変えることは，後者に水素結合がないため，プロトン移行説に従えば過電圧に大きな変化をひき起すはずである[11]。

水素発生反応の機構決定に有用なその他の定量的な電気化学的測定には次のようなものがある。

(h) 動作電極に於ける反応の各段階の速度：極低過電圧の陰極では，放電反応 $BH^+ + e$

---

〔前頁訳註続き〕

ここで用いられている量及び関係式に何らの難点もなければ $\lambda$ の測定によつて水素電極反応の機構を決定する一つのデータを得ることが出来ることは Bockris の主張する通りである。しかし次の二つの難点がある。

1. 表式 (I) 又は (II) には，活性化状態にある系の活量係数が含まれていない。この活量係数を含めねばならないことはすでに Horiuti によつて再三指摘され，Eyring も認める所である。

2. $\Delta G^*$ なる量の意味が曖昧である。

正しくは次の様にして求められる量 $\nu$ を測定して反応機構決定のデータとすべきである。Horiuti 及び Ikusima[08] によれば，電流 $i$ は

$$i = \vec{i}\left(1 - e^{\frac{2F\eta}{\nu RT}}\right)$$

$\nu$ は水素電極反応における律速段階の化学量数である。

$i$ を $\eta$ で微分すれば

$$\frac{\partial i}{\partial \eta} = \frac{\partial \vec{i}}{\partial \eta}\left(1 - e^{\frac{2F\eta}{\nu RT}}\right) - \vec{i}\, e^{\frac{2F\eta}{\nu RT}} \cdot \frac{2F}{\nu RT}$$

$\eta \to 0$ においては $e^{\frac{2F\eta}{\nu RT}} \to 1$ であるから $\vec{i} \to \vec{i}_0$ として

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta \to 0} = -\vec{i}_0 \frac{2F}{\nu RT}$$

$\vec{i}_0$ は可逆水素電極における水素電極反応の一方向への反応速度で同位元素を用いることによつて測定出来る。

従つて

$$\nu = -\frac{2\vec{i}_0 F}{RT\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta \to 0}}$$

→H+B の速度を水素発生の全反応の速度から切り離して，決定することが出来る。即ち，塩酸及び苛性ソーダ溶液中の白金上では，放電過程の速度は全過程のよりもかなり速いものであつた[45]。

(i) 電極一溶液界面の静電容量： 種々の適当な方法による電極一溶液界面の静電容量の測定は次の様な知見を与える。

(a) D. C. transient を陰極線オツシログラフと一緒に用いて，理想的な平滑面を有つと考えられる水銀に比較した電極容量を決定することができる。あまり確実であるとはいえないが[37]，同一条件で測定した種々の金属の見かけの表面当りの容量の比較は，真の面積と見かけの面積との比の一つの目安を与える。

(b) 水銀又はガリウム及び液状合金で電気二重層の容量を測定すれば，電気毛管曲線の陽極側のずれの原因となる陰イオン吸着に関する知見が得られる[78]。

(c) 種々の振動数で電極容量を測定すれば，水素その他の電極への吸着に関する知見が得られる。即ち吸着水素原子が存在していれば，振動数の増加は水素が完全に配置するための時間を不足させるから，見かけの容量は減少する[53]。D. C. transient によつても吸着質に関する知見が得られる。この場合電位と時間の関係の初期の直線部分は二重層の帯電を表わし，第二の部分は水素原子の金属への吸着に関係している[52]。

## 2. 實驗結果の解釋に現在興味ある事實

(a) 電流密度： 低電流密度に於ける Tafel 式からのずれ，即ち Tafel 線が log 電流密度の軸に漸近的になり，ある領域にわたつてある金属では，過電圧が近似的に電流密度に比例するということは，主な諸理論により直接説明できる。高電流密度に於いて期待されるずれというものは大いに興味がある。放電説によると Tafel の式は無限に高い電流密度に至るまで成立するはずであり，再結合説によると表面が飽和するに十分な高い電流密度に於いてずれが起るはずである。Horiuti の接触機構によれば（表面の飽和による限界電流のため）Tafel 式からの正のずれとなり，Hickling の接触機構によれば（高電流密度に於ける電気化学機構の参与によつて）負のずれとなる。不幸にして，これらの非常に特徴的な理論的予想をテストするのには実験的知識はまだ利用できない。十分に精製された溶液で成立するかどうか証明されていないが，高電流密度で負のずれが起ることは決定的である。若しそれが成立すれば，高電流密度での機構の変化によるとすべきか又は水素化物の生成に関係させてもよいかのどちらかである。負のずれが最も顕著な場合（即ち錫及び鉛の様な陰極で）気体の水素化物を形成する傾向が最も著しいということは重要である。又 Tafel 線の直線性からのずれの起る固体陰極のあるものは，電解の後では表面は元の光沢を保つていない[49]ということも重要である。観測されるずれが不純物の析出によるのかも知れない。Tafel 式が高電流密度に於いても一般的に成立することが確認されたならば，再結合機構はこの電流密度域では捨てられなければならない。逆

に Tafel 式の係数 $b$ が最低電流密度以上の全域にわたつて一定であることが証明されれば，それ自体面倒な事である。存在するすべての理論によれば，電流密度の広い範囲にわたつて一定値からの若干のずれを予想することが合理的であるようだからである。

$a$ に対しては，四つの主な解釈が与えられている。即ち (i) 溶液中の水素イオンと吸着水素原子のポテンシヤル・エネルギーと距離の関係の水平軸に対する相対的勾配を表わす因子[37]，(ii) 反応速度に影響を与えるに有効な陰極の電位の分率[37]*，(iii) 再結合反応次数[79]，(iv) 電極面に非常に近く存在する水素原子および吸着水素原子に適用した Freundlich の等温式の実験定数[95] の四つである。第二及び最後のものは実験によく一致する合理的な値を与えることが示された。多くの理論的研究では $a$ は暗默のうちに 1/2 と仮定されている。最初の二つの解釈から $a<1$ の制限が出て来る。その二つは夫々エネルギー準位緩放電説及びプロトン移行説に伴つているのであるから，$a>1$ の電極 (例えば白金) にはこの理論は適用出来ないということを何らの曖昧さもなくはつきりと確言することが出来る。

種々の金属で中間電流密度で $b$ の値がおよそ 0.03～0.3 の範囲で観測されるが，工合のよい理論は，$b$ の値のばらつきが溶液の不純物によることを示すにしても，この値に解明を与えうるものでなければならないのは明らかである。Tafel 線の引き方も，遅い測定の場合には影響がある。低過電圧金属への水素原子の拡散によつて，$b$ の値に影響する。

要するに，純粋溶液に於ける電流密度の変化からの過電圧の機構に関する明確な一般化は極低及び極高電流密度域に於ける十分な研究がない為，まだなされていない。しかし $b<0.058$ の金属に対しては放電説は適用することが出来ない。

(b) 温度： 定数 $a$ の温度に対する挙動は非常に興味がある。$a$ は，水銀電極では水溶液中で温度が変化しても一定であるかも知れないが，低過電圧金属 (例えばタングステン) では温度と共に増加する。この挙動は，過電圧決定の重要な因子としての，陰極への吸着の存在を示している。形式的には，$a$ が $T$ に比例すれば (即ち $b$ が一定であれば)，電位の変化は活性化エネルギーではなく活性化エントロピーに影響を与える[4]。

(c) pH 及び塩類効果： 種々の濃度に於ける動電気的電位に関する Stern の理論との定量的一致は，非常に稀薄な溶液でさえも得られていない。これらの (近似的な形での) 計算，又はそのままの形で用いられた様な Stern の理論が不適当である可能性がある[9]。pH 変化の効果及び塩類の効果というものは，一般に考えられている様に，放電説に特徴的なものであるとは思えない。電気化学説も汎緩放電説と同じ形の式で定式化されうるからである。又金属—水素間の結合の極性を考慮すれば，接触説によつても pH 及び塩効果を理解し得るであろう。

(d) 時間： 分極電流の流し始めから最初の十分の数秒の間の過電圧の直線増加は放電説を支持する強力な事実である。然しこの直線的増加は低過電圧金属では起らない。Hickling[89]

* (i) と (ii) とは類似しているが同一ではない。

は高過電圧金属の過電圧の直線的増加を，二重層を充電するに要する電気量が彼の説に従つて確立すると仮定した過電圧を1Vにするに要するそれよりもはるかに大きいことを示すことによつて，再結合説と調和させることを試みた。前述のごとく，この理論は物理的意味のない結果に到達するのであるから，過電圧が時間と共に直線的に増加するというこの説明は確実なものと思われない。

二重層の充電完結後に起る遅い時間的変化は，放電説によればある吸着平衡が成立してゆくことによるとして解釈できる。非毛管活性物質の純粋溶液に於けるこのような平衡の本性は明らかでない。発生した水素による酸化物膜のゆつくりした還元というのも又長い時間にわたる変化，特に時間的減少の可能な説明である。これらの説明は，若干の金属，例えばタンタルなどで起る大きな時間変化に適用した場合には弱いようである。時間的変化が電極面の調製方法に依存するということは重要である。この事実は不純物の析出のみに依存する時間的変化の説明と一致しない。再結合説によれば，時間的変化は金属の“活性中心”が使用により“脱活する”結果である[161]。水素の金属中への拡散も又時間的変化の原因であろう。陰極物質の薄膜は拡散過程に対する知識を与えないが，水素の金属中への拡散も時間的変化の原因であることが可能で，それから電鍍金属上で時間的変化が著しく小さくなることも説明出来る。拡散説も脱活説も，この変化が低過電圧金属でもつと大規模であるという事実と一致する。

金属は，長い時間的変化に関して大まかな二群に分類される。一方は高過電圧金属で，過電圧の初期の増加は通過電気量と直線関係にあり，1秒間のこの初期部分以後の変化が小さいもの，他方は低過電圧金属で，過電圧の増加は通過電気量に完全には直線的でなく，過電圧の最終定常値への到達に若干時間を要する。

(e) 表面： 金属電極の表面の賦活は過電圧を減少させる。その金属の主要目的が触媒であればそうなる様に。金属表面の老化は過電圧を増加させるがこれは活性化の結果と同じく事態を縺れさせるものである。電解研磨の効果は，低過電圧金属に対して再結合説から予想されるものに相当する。最後に，熔融したガリウムで起る過電圧の大きな増加は，過電圧がここでは固体格子に存在する“活性中心”に依存する接触現象を含んでいることを示している様である。

表面効果は一般に再結合説によつて満足に説明される。

(f) 拡散による移行： 一つの電極で過電圧がその分極側から，(蓄積する電流のない) 拡散側へと移行するならば，(i) 動作電極 (分極側) の表面に吸着している水素原子の濃度が大きい，(ii) 吸着水素原子は起電活性でなければならぬ，という二つの結論が得られる。

(g) 動作水素電極の基本的反応機構決定に対する実験的基準： 主要な諸理論から期待される実験結果の要約を第4表に示す。

**第 4 表 動作水素電極の基本的反応機構決定に対する実験的基準**

| 理 論 | $\alpha$ | $\lambda$ | 限界電流 | $B$ (pH 変化) | pH 効果 (純粋溶液及び塩存在下) | 溶 媒 効 果 | 薄膜中の拡散による $\eta$ の変動 | $P_{H_2}$ 効果 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 原子状水素 | $0<\alpha<2$ | 2 | あ り | 変化す | 効果なし | 溶媒分子の大きさ，陰極への吸着に依存。低過電圧金属ではアルコール性溶液で増加。 | あ り | $P_{H_2}$ 減少すれば陰分極増加 |
| 緩放電 | $0<\alpha<1$ | 1 | な し | 各金属について夫々一定 | 高濃度下以外純粋溶液で効果なし，塩存在下で pH 減少すれば陰分極減少 | アルコール性溶液の場合高過電圧金属で低下，Pt, Ni 等では Butler によれば効果なし，Volmer および Frumkin によればわずか低下 | な し | 同 上 |
| 水素分子イオン | $0<\alpha<1$ | 2 | な し | 変化す | 同 上 | 同 上 | な し | 同 上 |
| 電気化学 | $0<\alpha<\frac{3}{2}$ | 2 | な し | 変化す | 同 上 | 同 上 | あ り | 同 上 |
| 緩プロトン移行 | $0<\alpha<1$ | 1 | な し | 全金属につき一定 | 純粋溶液下で効果なし，塩在ば存下で不明 | アルコール性溶液で増加。水酸基を持たない溶媒では変化大なるべし。 | な し | 効果なし |

## V. 要 約

1. 水素過電圧に関する高水準の実験的研究は水銀以外まだなされていない。多くの陰極物質に対する正確な実験的知見は次の因子について特に必要である，(i) 電流密度，特に非常に低い電流密度および非常に高い電流密度，(ii) 温度，(iii) pH。金属膜を通しての過電圧の移行及び各段階の速度に関する実験も特に重要である。

2. おそい放電が種々の金属での水素過電圧の一般的機構ではない。この結論を支持する最も重要な事実は，低過電圧金属に於ける pH 効果，金属膜を通しての過電圧の移行及び陰極に於ける各種段階の速度等に関係する実験から得られる。水銀陰極では，緩放電説が酸性溶液で可能な様であるが，詳細な機構は未だ確かでない。

低過電圧金属では，ある種の再結合説が確からしい。

3. 総ての金属に対して，水素過電圧の一つの機構が効果的であるという事はありそうにない。今後の課題は，最も重要な陰極物質について機構を個々に決定するために過電圧の詳細な研究で，第 4 表に示した様な，区別した因子から成る研究となるであろう。

4. 固一液界面に於ける吸着の理論及び電気二重層の詳細な構造は広汎な研究を呼びおこ

すに違いない。金属内の水素の拡散及び固体表面に於ける水素の反応の動力学（特にこれらの反応の活性化エネルギー）に関する詳細な知見は大いに利用されるであろう。

水素過電圧の領域に於いて更に前進するために必要な上述の研究のあるものは Imperial College に於いて進行中である。

著者は H. H. Bandes, D. D. Eley, A. Hickling, R. Parsons の諸博士の有益な示唆に感謝したい。又，Azzam, Conway, Fleischmann, Ignatowicz, Kaminsky, Thurley 諸氏の研究及びこの Review を書くことを可能にした御援助に感謝する。

## 譯者あとがき

触媒反応研究の基礎としての水素電極反応の研究は，最近とくにその重要性をましてきた。この時に当つて訳者等は西欧学派の旗頭 Bockris 博士の綜報を紹介することは，我国触媒化学発展のために有意義であるとみとめたので，あえて浅学の身を顧みず飜訳を行つたものである。

この綜報には訳者等の首肯し難い点が二三ないわけではないが，ここでは Bockris 博士の原文に忠実に飜訳した。これら不満の点については後日機会を得て考察することにする。

飜訳に当つて，終始御懇篤な御指導を賜わつた堀内教授並びに慶伊助教授，中村講師，飜訳を快よく許可された J. O'M Bockris 博士（現在米国ペンシルバニア大学教授），図版の複写に協力された加賀谷氏に深く感謝の意を表します。 (1956. 3. 20.)

## VI. 参考文献

1) Adam: *The Physics and Chemistry of Surfaces*, p. 174. The Clarendon Press, Oxford (1941).
2) 文献, 1), p. 332.
3) Agar: Dissertation, Cambridge University, 1938.
4) Agar: Faraday Society Discussion on Electrode Processes, 1947.
5) Armstrong and Butler: Trans. Faraday Soc. **29**, 1261 (1933).
6) Baars: Sitzber. ges. Beförder. Naturw. Marburg **63**, 213 (1928).
7) Bennett and Thompson: J. Phys. Chem. **20**, 216 (1916).
8) Béthune and Kimball: J. Chem. Phys. **13**, 53 (1945).
9) Bikerman: Phil. Mag. [7] **33**, 384 (1942).
10) Bircher and Harkins: J. Am. Chem. Soc. **35**, 2890 (1923).
11) Bockris: Thesis, London, 1945.
12) Bockris: Nature **158**, 584 (1946).
13) Bockris: Trans. Faraday Soc. **43**, 417 (1947).
14) Bockris: Nature **159**, 539 (1947).
15) Bockris: Faraday Society Discussion on Electrode Processes, 1947, p. 95.
16) Bockris: 発表の予定.
17) Bockris: 未発表.
18) Bockris and Azzam: Experientia **4**, 92 (1948).
19) Bockris and Azzam: 発表の予定.

20) Bockris and Conway: Nature **159**, 711 (1947).
21) Bockris and Conway: J. Sci. Instruments **19 A**, 23 (1948).
22) Bockris and Conway: 発表の予定.
23) Bockris and Ignatowicz: Trans. Faraday Soc. **44**, 519 (1948).
24) Bockris and Parsons: Trans. Faraday Soc. **44**, (1948), 及び発表の予定のもの.
25) Bockris, Parsons and Conway: 発表の予定.
26) Bonhoeffer: Z. physik Chem. **113**, 213 (1924).
27) Bonnemay: Compt. rend. **223**, 76 (1946).
28) Bowden: Trans. Faraday Soc. **24**, 473 (1928).
29) Bowden: Proc. Roy. Soc. (London) **A 126**, 107 (1929).
30) Bowden: Trans. Faraday Soc. **31**, 105 (1933).
31) Bowden and Agar: Ann. Repts. on Progress Chem. (Chem. Soc. London) **35**, 90 (1938).
32) Bowden and Grew: Faraday Society Discussion on Electrode Processes, 1947.
33) Bowden and O'Connor: Proc. Roy. Soc. (London) **A 128**, 317 (1930).
34) Bowden and Price: Bowden 及び Agar の引用による (31).
35) Bowden and Rideal: Proc. Roy. Soc. (London) **A 120**, 59, 80 (1928).
36) Bowden and Srout: Bowden 及び Agar の引用による (31).
37) Butler: Proc. Roy. Soc. (London) **A 157**, 423 (1936).
38) Butler: J. Chem. Phys. **9**, 279 (1941).
39) Butler and Armstrong: Trans. Faraday Soc. **29**, 1261 (1933),
40) Cassel and Krumbein: Z. phys. Chem. **171**, 70 (1934).
41) Cassel and Salditt: Z. physik. Chem. **155 A**, 321 (1931).
42) Chappell, Roethel and McCarthy: Ind. Eng. Chem. **20**, 582 (1938).
43) Cruatto and Da Via: Gazz. chim. ital. **73**, 117 (1943).
44) Denia: Gazz. chim. ital. **64**, 527 (1934).
45) Dolin, Erschler and Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **13**, 779, (1940).
46) Dolin, Erschler and Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **14**, 907 (1940).
47) Drucker: Z. Elektrochem. **33**, 504 (1927).
48) Eley: Faraday Society Discussion on Electrode Processes, 1947, p. 138.
49) Erdey-Grúz and Szarvas: Z. physik. Chem. **177**, 277 (1936).
50) Erdey-Grúz and Wick: Z. physik. Chem. **162 A**, 53 (1932).
51) Erdey-Grúz and Wick: Z. physik. Chem. **162 A**, 53 (1932).
52) Erschler: Acta Physicochimica: U.S.S.R. **1**, 327 (1937).
53) Erschler: Faraday Society Discussion on Electrode Processes, 1947, p. 209.
54) Erschler, Deborin and Frumkin: Acta Physicochimica, U.R.S.S. 8, 555 (1938).
55) Essin: Z. physik. Chem. **166**, 270 (1933).
56) Essin and Kosheurov: Acta Physicochimica, U.R.S.S. **16**, 169 (1942).
57) Eyring, Glasstone and Laidler: J. Chem. Phys. **1**, 1053 (1939).
58) Fedotov: Frumkin の引用による (72).
59) Ferguson: Trans. Electrochem. Soc. **81**, 105 (1942).
60) Ferguson and Bandes: Trans. Electrochem. Soc. **81**, 105 (1942).
61) Ferguson and Chen: J. Phys. Chem. **39**, 191 (1935).
62) Ferguson and Dupbernall: Trans. Electrochem. Soc. **64**, 221 (1933).
63) Ferguson and Kleinhechsel: J. Phys. Chem. **42**, 171 (1938).
64) Fischer and Barabanov: Bull. Sci. Univ. Kiev. **2**, 97 (1936).
65) Fowler: Trans. Faraday Soc. **28**, 368 (1932).
66) Frumkin: Z. phsik. Chem. **164**, 121 (1933).
67) Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **7**, 474 (1937).

68) Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **14**, 886 (1940).
69) Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **12**, 243 (1940).
70) Frumkin: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **37**, 473 (1943).
71) Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **18**, 23 (1943).
72) Frumkin: Faraday Society Discussion on Electrode Processes, 1947, p. 57.
73) Frumkin and Aladjalowa: Acta Physicochim. U.R.S.S. **19**, 1 (1944).
74) Frumkin and Proskurnin: Trans. Faraday Soc. **31**, 110 (1935).
75) Gatty and Spooner: *The Potential Behaviour of Dissolving Metals*, p. 450. University Press, Oxford (1933).
76) Glasstone: J. Chem. Soc. **125**, 250 (1924).
77) Glasstone: *Electrochemistry of Solutions*, p. 438. Methuen and Company, Ltd., London (1945).
78) Gonyi: Ann. phys. (9) **7**, 129 (1917).
79) Goodeve: Faraday Society Discussion of Electrode Processes, 1947, p. 139.
80) Goodwin and Wilson: Trans. Electrochem. Soc. **40**, 113 (1921).
81) Gore: Proc. Roy. Soc. (London) **38**, 209 (1885).
82) Grant: Trans. Faraday Soc. **24**, 226 (1928).
83) Gurney: Proc. Roy. Soc. (London) **A 134**, 137 (1931).
84) Hammett: Trans. Faraday Soc. **29**, 770 (1933).
85) Harkins: Thesis, University of Chicago, 1914.
86) Harkins and Adams: J. Phys. Chem. **29**, 215 (1925).
87) Heyrovsky: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **9**, 273 (1937).
88) Hickling: Trans. Faraday Soc. **33**, 1540 (1937).
89) Hickling: Trans. Faraday Soc. **37**, 352 (1941).
90) Hickling and Salt: Trans. Faraday Soc. **36**, 1226 (1940).
91) Hickling and Salt: Trans. Faraday Soc. **37**, 224 (1941).
92) Hickling and Salt: Trans. Faraday Soc. **37**, 319 (1941).
93) Hickling and Salt: Trans. Faraday Soc. **37**, 333 (1941).
94) Hickling and Salt: Trans. Faraday Soc. **37**, 450 (1941).
95) Hickling and Salt: Trans. Farady Soc. **38**, 474 (1942).
96) Hirota and Horiuti: Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 228 (1938).
97) Hoar: Proc. Roy. Soc. (London) **A 142**, 628 (1933).
98) Horiuti and Ikusima: Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 39 (1939).
99) Horiuti, Okamoto and Hirota: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **29**, 223 (1936).
100) Horiuti and Polanyi: Acta Physicochim. U.R.S.S. **2**, 505 (1935).
101) Ipatiev *et al.*: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **5**, 1114 (1934).
102) Jofa: Frumkin の引用による (71).
103) Jofa: Acta Physicochim. U.R.S.S. **10**, 903 (1945).
104) Jofa: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **19**, 117 (1945).
105) Jofa and Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **18**, 183 (1943).
106) Jofa and Kabanov: Acta Physicochim. U.R.S.S. **10**, 616 (1939).
107) Jofa, Kabanov, Kutchinski and Chystiakov: Acta Physicochim. U.R.S.S. **10**, 317 (1939).
108) Jofa and Mikulin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **18**, 137 (1944).
109) Jofa and Stepanova: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **19**, 125 (1945).
110) Kabanov: Acta Physicochim. U.R.S.S. **4**, 846 (1936).
111) Kaminsky: 未発表
112) Karpen: Compt. rend. **222**, 541 (1946).
113) Kenyon: Dissertation, Cambridge University, 1937.
114) Kimball, Glasstone and Glassner: J. Chem. Phys. **9**, 91 (1941).

115) Knobel: J. Am. Chem. Soc. **46**, 2613 (1924).
116) Knobel, Caplan and Eisemann: Trans. Electrochem. Soc. **43**, 55 (1923).
117) Knorr and Schwartz: Z. physik. Chem. **176**, 161 (1936).
118) Kobozev and Nekrasov: Z. Electrochem **36**, 529 (1930).
119) Kolotyrkin and Bune: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **21**, 581 (1941).
120) Legran and Levina: Acta Physicochim. U.R.S.S. **12**, 243 (1940).
121) Legran and Levina: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **14**, 211 (1940).
122) Lemrchands and Juda: Compt. rend. **207**, 1192 (1938).
123) Levina and Sarinsky: Acta Physicochim. U.R.S.S. **6**, 491 (1937).
124) Levina and Silberfarb: Acta Physicochim. U.R.S.S. **4**, 282 (1936).
125) Luggin: Z. physik. Chem. **32**, 208 (1900).
126) Lukovtsev: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **21**, 589 (1947).
127) Lukovtsev, Levina and Frumkin: Acta Physicochim. U.R.S.S. **11**, 21 (1937).
128) Marie and Lejeune: Compt. rend. **179**, 679 (1924).
129) Mituya: Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **19**, 142 (1940).
130) Nernst and Lessing: Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1902, 54.
131) Newbery: J. Chem. Soc. **105**, 2422 (1941).
132) Newbery: Trans. Faraday Soc. **43**, 136 (1947).
133) Noriguchi: J. Chem. Soc. Japan **55**, 749 (1934).
134) Novoselski: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **11**, 369 (1938).
135) Okamoto, Horiuti and Hirota: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **29**, 223 (1936).
136) Parsons: Thesis, London, 1948.
137) Phomotov: Trudy Moskov. Khim. Tekhnol. Inst. im. D.I. Mendeleeva No. 6, 127 (1940).
138) Piontelli: Atti accad. naz. Lincei, Classe sci. fis. mat. e nat. **27**, 581 (1938).
139) Pleskov: Acta Physicochim. U.R.S.S. **11**, 305 (1939).
140) Porfirov: Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. **1**, 386 (1935).
141) Pring and Tainton: J. Chem. Soc. **105**, 722 (1914).
142) Roiter and Jampolskaja: Acta Physicochim. U.R.S.S. **7**, 247 (1937).
143) Sand, Lloyd and Grant: J. Chem. Soc. **1927**, 328.
144) Schaaf: Z. physik. Chem. **268**, 413 (1934).
145) Schmidt and Stoll: Z. Elektrochem. **47**, 316 (1941).
146) Sederholm and Benedicks: Z. Elektrochem. **38**, 77 (1932).
147) Semerano: Gazz. chim. ital. **63**, 706 (1933).
148) Sindjukov: Thesis, Moscow, 1947.
149) Smits: *The Theory of Allotropy*, p. 115. Longmans, Green and Company, London (1922).
150) Stern: Z. Electrochem. **30**, 508 (1924).
151) Stout: Trans. Faraday Soc. **41**, 64 (1945).
152) Stout: Faraday Society Discussion on Electrode Processes 1947, pp. 107, 246.
153) Tafel: Z. physik. Chem. **50**, 641 (1905).
154) Topley and Eyring: Nature 133, 293 (1934).
155) Uhlig, Carr and Schneider: Z. Elektrochem. **79**, 111 (1941).
156) Varisikova and Kabanov: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) **14**, 1620 (1940).
157) Volmer and Wick: Z. physik. Chem. **172**, 429 (1935).
158) 157) 参照.
159) VonNaray-Szabo: Z. Elektrochem. **31**, 95 (1925).
160) VonNaray-Szabo: Naturwissenschaften **25**, 12 (1937).
161) VonNaray-Szabo: Naturwissenschaften **25**, 12 (1937).
162) Wirtz: Z. Elektrochem. **44**, 303 (1938).